

# ELECTROLUMINESCENT DEVICE

Patent number: JP2001512145T

Publication date: 2001-08-21

Inventor:

Applicant:

Classification:





- international: *C07D213/22; C07D215/24; C07D471/04; C07F15/00; C09K11/06; H01L51/50; H01L51/52; H05B33/12; H05B33/14; H05B33/22; C07D213/00; C07D215/00; C07D471/00; C07F15/00; C09K11/06; H01L51/50; H05B33/12; H05B33/14; H05B33/22; (IPC1-7): C07F15/00; C07D213/22; C07D215/24; C07D471/04; C09K11/06; H05B33/14; H05B33/22*

- european: H01L51/50E; H01L51/52B2; H01L51/52B4

Application number: JP20000505659T 19980731

Priority number(s): CH19970001844 19970731; WO1998CH00324 19980731

Also published as:

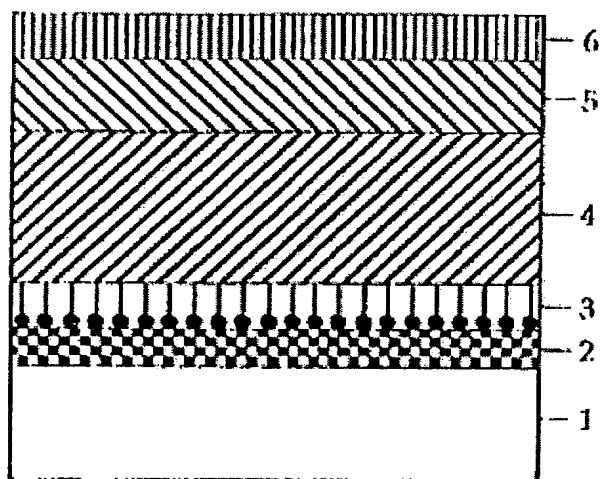
 WO9907028 (A1)  
 EP1012892 (A1)  
 US6569544 (B1)  
 EP1012892 (A0)

Report a data error here

Abstract not available for JP2001512145T

Abstract of correspondent: **WO9907028**

The invention concerns a electroluminescent device with a multilayer structure comprising: i) a first electrode (2) including a layer, consisting of a transparent or translucent conductive material selected among metal oxides and metal nitrides, said layer being deposited on a transparent support (1), consisting of a glass, silicon, alumina plate, or a polymer sheet; ii) a second electrode (6); iii) a layer (4), arranged between the two electrodes, comprising a semiconductor and electroluminescent solid organic substance, said layer being optionally bordered with one or several intermediate layers (5), consisting of electrocatalysts; and iv) a layer with monomolecular structure, arranged between the layer consisting of the conductive material (2) and the layer consisting of the electroluminescent substance (4). Said device is further characterised in that said layer (3) consists of a dipolar organic compound whereof the structure has an electronic system  $\pi$ , a functional group, vicinal or not of the electronic system  $\pi$ . Moreover, the dipolar organic compound is chemically bound by the functional group to the conductive material (2) and has chemical affinity for the organic electroluminescent substance (4).



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号  
特表2001-512145  
(P2001-512145A)

(43) 公表日 平成13年8月21日 (2001.8.21)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup>         | 識別記号  | F I            | テマコード (参考)        |
|-----------------------------------|-------|----------------|-------------------|
| C 0 7 D 213/22                    |       | C 0 7 D 213/22 | 3 K 0 0 7         |
| 215/24                            |       | 215/24         | 4 C 0 5 5         |
| 471/04                            | 1 1 2 | 471/04         | 1 1 2 T 4 C 0 6 5 |
| C 0 9 K 11/06                     | 6 9 0 | C 0 9 K 11/06  | 6 9 0 4 H 0 5 0   |
| H 0 5 B 33/14                     |       | H 0 5 B 33/14  | A                 |
| 審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 60 頁) 最終頁に続く |       |                |                   |

(21) 出願番号 特願2000-505659(P2000-505659)  
 (86) (22) 出願日 平成10年7月31日(1998.7.31)  
 (85) 翻訳文提出日 平成12年1月28日(2000.1.28)  
 (86) 国際出願番号 PCT/CH98/00324  
 (87) 国際公開番号 WO99/07028  
 (87) 国際公開日 平成11年2月11日(1999.2.11)  
 (31) 優先権主張番号 1844/97  
 (32) 優先日 平成9年7月31日(1997.7.31)  
 (33) 優先権主張国 スイス (CH)  
 (81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), JP, US

(71) 出願人 エコール ポリテクニーク フェデラルド  
 ドゥ ローザンヌ  
 スイス国, セアッシュー1015 ローザンヌ,  
 セウーエキュプラン, デペエール  
 (72) 発明者 ニューシュ, フランク アラン  
 スイス国, セアッシュー1007 ローザンヌ,  
 シュマン デ フルーレット, 32  
 (72) 発明者 ロジンジエル, フランソワ  
 スイス国, セアッシュー1373 シャボルネイ,  
 シュマン デ ビーニュ, 20  
 (74) 代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エレクトロルミネッセンスデバイス

## (57) 【要約】

本発明は、1) 金属酸化物及び金属窒化物の中から選ばれた透過性又は半透過性である導電性材料で構成され、ガラス、シリカ、アルミナ製板又は重合体シートから成る透過性である支持体 (1) 上に被着させられた層 (2) を含んで成る第1の電極; ii) 第2の電極 (6); iii) 場合によってイオン伝導性をもつ半導体かつエレクトロルミネッセンスである固体有機物質を含み2つの電極の間に配置され、場合によっては電気触媒で構成された単数又は複数の中間層 (5) で縁取られた層 (4); 及びiv) 導電性材料から成る層 (2) とエレクトロルミネッセンス物質から成る層 (4) の間に配置された単分子構造層 (3); を含んで成る多層構造のエレクトロルミネッセンスデバイスに関する。このデバイスは、前記層 (3) が、 $\pi$ 電子系、この $\pi$ 電子系に隣接の又は非隣接の官能基を有する構造をもつ双極性有機化合物で構成されることをさらに特徴とする。さらにこの双極性有機化合物は前記導電性材料 (2) に対し前記官能基を介して化学的に結合され、前記エレクトロルミネッセンス有機物質 (4) に対する化学的親和性を有する。

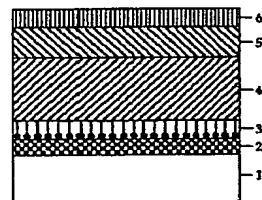


Figure 1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 i) 金属酸化物及び金属窒化物の中から選ばれた透過性又は半透過性である導電性材料で構成され、ガラス、シリカ、アルミナ製板又は重合体シートから成る透過性である支持体(1)上に被着させられた層(2)を含んで成る第1の電極;

ii) 第2の電極(6);

iii) 場合によってイオン伝導性をもつ半導体かつエレクトロルミネッセンスである固体有機物質を含み2つの電極の間に配置され、場合によっては電気触媒で構成された単数又は複数の中間層(5)で縁取られた層(4);及び

iv) 導電性材料から成る層(2)とエレクトロルミネッセンス物質から成る層(4)の間に配置された単分子構造層(3);  
を含んで成る多層構造のエレクトロルミネッセンスデバイスにおいて、前記層(3)が、 $\pi$ 電子系、この $\pi$ 電子系に隣接の又は非隣接の官能基を有する構造をもつ双極性有機化合物で構成され、かかる双極性有機化合物が一方では前記導電性材料に対し前記官能基を介して化学的に結合され、他方では、前記エレクトロルミネッセンス有機物質に対する化学的親和性を有することを特徴とする、多層構造のエレクトロルミネッセンスデバイス。

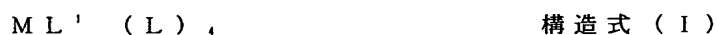
【請求項2】 層(3)を構成する双極性有機化合物が、1デバイ~50デバイの間の絶対値をもつベクトルにより表わされる電気双極子モーメントを有し、このベクトルの向きは、該化合物の正極が化学的にそれが結合されている導電性材料の付近にあり一方その負極は前記材料から離れることになるようなものであり、かくして結果として第1の電極は電気発光物質から成る層(4)に向かって正孔を注入する特性を有することになることを特徴とする、請求項1に記載のエレクトロルミネッセンスデバイス。

【請求項3】 層(3)を構成する双極性有機化合物が、1デバイ~50デバイの間の絶対値をもつベクトルにより表わされる電気双極子モーメントを有し、このベクトルの向きは、該化合物の負極が化学的にそれが結合されている導電性材料の付近にあり一方その正極は前記材料から離れることになるようなものであり、かくして結果として第1の電極はエレクトロルミネッセンス物質から成る

層(4)に向かって電子を注入する特性を有することになることを特徴とする、請求項1に記載のエレクトロルミネッセンスデバイス。

【請求項4】 層(3)を構成する双極性有機化合物が、カルボン酸、カルボキシレート、リン酸、ホスホネート及び $\alpha$ -ケト-エノレート、オキシム、ヒドロキシキノリンといったキレート化基を含むグループの中から選ばれた官能基により前記導電性材料に結合されていることを特徴とする請求項1に記載のエレクトロルミネッセンスデバイス。

【請求項5】 双極性有機化合物が、



〔式中、Mは、Ru(II), Os(II), Cr(II), Al(III), Ga(III)及びIn(III)の中から選ばれ、

L'は一般構造式a)のリガンドであり、

Lは一般構造式b)のリガンドである〕；



〔式中、M及びL'は上記で定義づけした通りであり、

Lは一般構造式b)のリガンドであり、

L'は一般構造式a), c), d)又はe)のリガンドである〕；



〔式中、M及びL'は上記で定義づけした通りであり、

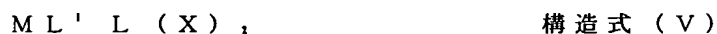
L及びL'は、互いに独立して一般構造式a), c), d)又はe)のリガンドである〕；



〔式中、M及びL'は上記で定義づけした通りであり、

Lは一般構造式b)のリガンドであり、

L'は一般構造式f)のリガンドである〕；



〔式中M及びL'は上記で定義づけした通りであり、

Lは一般構造式a), c), d)又はe)のリガンドであり、

XはCl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, NCO<sup>-</sup>を含むコリガンドの

グループの中から選択される〕：及び



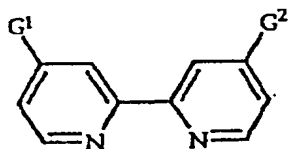
構造式 (VI)

〔式中、M、L' 及びXは上記で定義づけした通りであり、

Lは一般構造式 f) のリガンドである〕；

という一般構造式 (I) ~ (VI) の有機金属錯体の形で存在し、一般構造式 a), b), c), d) 及び f) は、

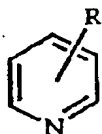
【化1】



式 a),

〔なお式中 G¹ 及び G² は同一又は異なるものであり、-COOH、-COO⁻、-PO₃H₂、-PO₃H⁻ を含むグループの中から選択されている〕；

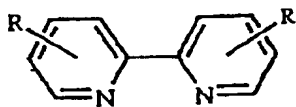
【化2】



式 b),

〔なお式中 R は、水素、フェニル、ビニル、一級アミン、二級アミン、三級アミン、四級アミン、ヒドロキシル、炭素原子 1 ~ 30 個のアルキルを含むグループの中から選択されている〕；

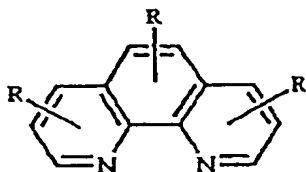
【化3】



式 c),

〔なお式中 R は互いに独立して上記の通り定義づけされる〕；

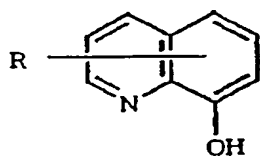
【化4】



式 d),

〔なお式中 R は互いに独立して上記の通り定義づけされる〕；

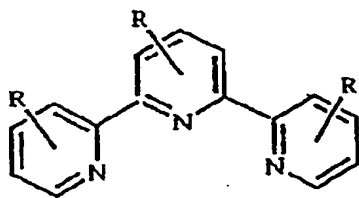
【化5】



式 e),

〔なお式中 R は互いに独立して上記の通り定義づけされている〕；

【化6】



式 f),

〔なお式中 R は互いに独立して上記の通り定義づけされている〕；

であることを特徴とする請求項1に記載のエレクトロルミネッセンスデバイス。

【請求項6】 双極性有機化合物が、四酸の形をしたジチオシアン酸ビス（4，4′-ジカルボキシ-2，2′-ビピリジル）-ルテニウム（II）であることを特徴とする請求項5に記載のエレクトロルミネッセンスデバイス。

【請求項7】 双極性有機化合物が、内部塩の形をした〔ビス（4，4′-ジフェニル-1，10-フェナントロレン）-（4，4′-ジカルボキシ-2，2′-ビピリジル）ルテニウム（II）であることを特徴とする請求項5に記載のエレクトロルミネッセンスデバイス。

【請求項8】 双極性有機化合物が、

【化7】



式 (VII),

〔なお式中、G<sup>3</sup> はカルボン酸又はリン酸基であり、

A は -HC=CH-、-O-、-S- を含むグループの中から選ばれ、

— A が -HC=CH- 又は -S- である場合、B 及び C は両方共 -CH- であり、

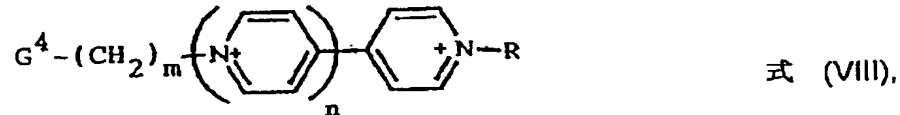
— A が -O- である場合、B 及び C は両方共 -N- であり、

mは0～6であり、

nは0～20であり

Rは、水素、炭素原子数1～20個の線状又は分枝アルキル、ヒドロキシル、エーテル、一級アミン、二級アミン、三級アミン、四級アミン、ニトロ、シアノ、エステルを含むグループの中から選ばれている]；

【化8】



〔なお式中、 $G^4$ は、カルボキシレート又はホスホネートであり、

mは0～6であり、

nは0又は1の値で、かつ

Rは炭素原子数1～6個の線状又は分枝アルキルである]；

という一般構造式(VII)又は(VIII)を有していることを特徴とする請求項1に記載のエレクトロルミネッセンスデバイス。

【請求項9】 導電性材料が酸化チタン、酸化亜鉛、窒化ガリウム及びインジウムと錫の混合酸化物の中から選ばれることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載のエレクトロルミネッセンスデバイス。

【請求項10】  $ML'(L)$ 、 構造式(I)

〔式中、Mは、Ru(II)、Os(II)、Cr(II)、Al(III)、Ga(III)及びIn(III)の中から選ばれ、

$L'$ は一般構造式a)のリガンドであり、

Lは一般構造式b)のリガンドである]；

$ML'(L)$ 、 $L'$  構造式(II)

〔式中、M及び $L'$ は上記で定義づけした通りであり、

Lは一般構造式b)のリガンドであり、

$L'$ は一般構造式a)、c)、d)又はe)のリガンドである]；

$ML'LL'$  構造式(III)

〔式中、M及び $L'$ は上記で定義づけした通りであり、

L 及び L' は、互いに独立して一般構造式 a), c), d) 又は e) のリガンドである】 ;



構造式 (IV)

〔式中、M 及び L' は上記で定義づけした通りであり、

L は一般構造式 b) のリガンドであり、

L' は一般構造式 f) のリガンドである】 ; 及び



構造式 (V)

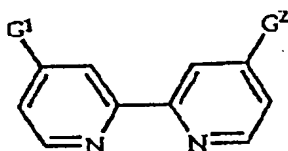
〔式中 M 及び L' は上記で定義づけした通りであり、

L は一般構造式 d) 又は e) のリガンドであり、

X は  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NCS^-$ ,  $CN^-$ ,  $NCO^-$  を含むコリガンドのグループの中から選択される】 ;

という一般構造式 (I) ~ (V) の有機金属錯体の形で存在し、一般構造式 a), b), c), d) 及び f) は、

【化 9】



式 a),

〔なお式中 G¹ 及び G² は同一又は異なるものであり、 $-COOH$ ,  $-COO^-$ ,  $-PO_3H_2$ ,  $-PO_3H^-$  を含むグループの中から選択されている】 ;

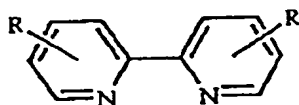
【化 10】



式 b),

〔なお式中 R は、水素、フェニル、ビニル、一級アミン、二級アミン、三級アミン、四級アミン、ヒドロキシル、炭素原子数 1 ~ 30 個のアルキルを含むグループの中から選択されている】 ;

【化 11】

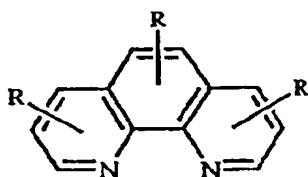


式 c),



〔なお式中 R は互いに独立して上記の通り定義づけされる〕 ；

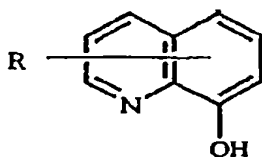
【化 1 2】



式 d),

〔なお式中 R は互いに独立して上記の通り定義づけされる〕 ；

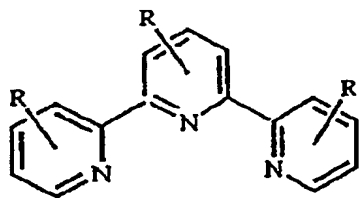
【化 1 3】



式 e),

〔なお式中 R は互いに独立して上記の通り定義づけされている〕 ；

【化 1 4】



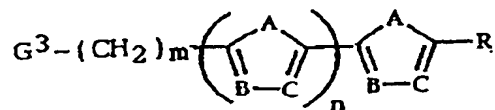
式 f),

〔なお式中 R は互いに独立して上記の通り定義づけされている〕 ；

であることを特徴とする請求項 1 に記載のエレクトロルミネッセンスデバイス用の双極性有機化合物。

【請求項 1 1】 下式 (VII)

【化 1 5】



式 (VII),

〔なお式中、G' はカルボン酸又はリン酸基であり、

A は  $-H C = C H -$ 、 $-O -$  を含むグループの中から選ばれ、

- A が  $-H C = C H -$  である場合、B 及び C は両方共  $-C H -$  であり、

- A が  $-O -$  である場合、B 及び C は両方共  $-N -$  であり、

m は 0 ～ 6 であり、

n は 0 ～ 2 0 であり

R は、水素、炭素原子数 1 ～ 2 0 個の線状又は分枝アルキル、ヒドロキシル、エーテル、一級アミン、二級アミン、三級アミン、四級アミン、ニトロ、シアノ、エステルを含むグループの中から選ばれている] ；

を有することを特徴とする請求項 1 に記載のエレクトロルミネッセンスデバイス用の双極性有機化合物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

本発明は、エレクトロルミネッセンスデバイスに関する。

エレクトロルミネッセンスデバイスは、特にコンピュータ又はテレビの表示用素子さらにはフラットスクリーンの設計に入るエレクトロルミネッセンスダイオードとして利用することができる。

多層構造のこのような装置においては、エレクトロルミネッセンス半導体固体有機物質が、光に対し透過性又は少なくとも半透過性をもつ材料で構成されたものを少なくとも1つ含む2つの電極の間に層状に配置されている。

## 【0002】

2つの電極の間に電圧が印加された時点で、この有機物質は、光を発出する特性をもつ。電流通過にはこのとき、一方では電極の各々と他方では半導体かつエレクトロルミネッセンスである有機物質の間の電荷移動が伴う。負の端子に接続された電極は、有機物質に向かって電子を注入する。正の端子に接続された電極はというと、これは有機物質に向かって正孔を注入する。換言するとこれはこの物質により発出された電子をキャッチする。

## 【0003】

半導体でかつエレクトロルミネッセンスである有機物質が、単量体又は重合体の蛍光性有機分子の中から選択されるこの種のエレクトロルミネッセンスデバイスはすでに知られている。これは同様に、これらの蛍光性分子の混合物で構成されていてもよい。蛍光性分子の一例としては、ナフタレン、アントラセン、コロネン、ペリレンのみならずアクリジン、カルバゾル、フタロシアニン、場合によってクマリンドープされた8-ヒドロキシキノリンの金属錯体の系統群に属する分子、或いは又ポリ（パラフェニレンビニレン）又はポリ（パラフェニレン）といった縮合された電子系をもつ重合体分子を挙げることができる。

## 【0004】

一般に、蛍光性有機分子の1タイプには、特定の色に対応する発出バンドが結びつけられる。現在、分子の大幅な選択により、カラースペクトルのほぼ全てをカバーすることが可能になっている。

電極材料の選択は、このようなエレクトロルミネッセンスデバイスを実現できるようにするために重要なことである。

【 0 0 0 5 】

当然これらの材料は、優れた電流伝導特性を有していなければならないのに加えて、2つの電極のうちの少なくとも1つが、エレクトロルミネッセンス有機物質により発出される放射線を通過させるべく光に対する透過性又は少なくとも半透過性を有するような形で選択されなくてはならない。その上、これらの材料は、各々の電極が電荷、つまり1方については正孔、もう1方については電子をエレクトロルミネッセンス半導体有機物質に向かって注入することができるような形で選択されなくてはならない。この電荷のいずれか1方の移動は、一方では電極の仕事関数、換言すると電子を抽出又はキャッチするその能力と他方では有機物質の酸化又は還元電位の間に存在しうるエネルギー障壁の高さにより強く左右される。

【 0 0 0 6 】

この種の装置に関する先行技術に従うと、正孔注入する電極の材料のみが光透過性を有することができる。電子注入電極の方はというと、一般に光に対し不透過性である。その結果、今まで利用可能であった装置がその面のうちのいずれか一方を通して無差別に、さらには両面を通して同時に同量の光を発出できると考えることは不可能である。

【 0 0 0 7 】

正孔注入する透過性電極の実現に利用される材料は一般に、金属酸化物の中から選ばれる。例えば、インジウム及び錫の混合酸化物を挙げることができる。

金属酸化物ベースのこれらの材料は、例えばポリ（パラフェニレンービニレン）といった数多くの有機エミッタの中に直接正孔注入することができる。I. D. Perker により、電極の仕事関数がこのとき、エレクトロルミネッセンス半導体有機物質の酸化電位にきわめて近いということが示されている（J. Appl. Phys., 1994, 75, 1656）。

【 0 0 0 8 】

しかしながら、金属酸化物ベースの金属で構成された電極が、或る種の有機工

ミッタの中で直接正孔を十分に注入できないこともある。これは、特にエレクトロルミネッセンス物質がトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウムである場合に言えることである。この物質は、顕著な発光特性を有するが、その酸化電位は残念なことにあまりにも高すぎ、電極の仕事関数をはるかに上回る。この場合、エネルギー障壁の克服ひいてはエレクトロルミネッセンス物質に向かったの正孔注入を容易にすることをその役目とする電気触媒という名称で呼ぶことのできる有機物質が利用される。これらの物質は、電極に向かったの電子の逆移動を妨げながらエレクトロルミネッセンス物質に向かったの電極からの正孔の輸送をも可能にする。

【0009】

かくして、C. W. Tang et al. は、金属酸化物ベースの電極とエレクトロルミネッセンス物質から成る層の間に、トリフェニルアミンから誘導された電気触媒から成る層が介在させられているエレクトロルミネッセンスデバイスについて記述している (Appl. Phys. Lett. 1987, 51, 913)。

米国特許第5, 231, 329号は、アニリンから誘導された重合体構造の電気触媒が、インジウムと錫の混合酸化物をベースとする電極と8-ヒドロキシキノリンから誘導された重合体構造の有機エミッタの間に配置されている類似の装置を開示している。

【0010】

近年になって、Q. Pei et al. は、輸送された電荷が電子と正孔のみならずイオンでもあるエレクトロルミネッセンスデバイスについて記述した (Science, 1995, 269, 1086)。このタイプの装置では、エレクトロルミネッセンス半導体物質、つまりこの場合では重合体又は重合体混合物は、イオン輸送のための固体電解質の役目も果たしている。著者らによると、同時にイオン、電子及び正孔を輸送するかかる物質の最適化は、特に電極との接触点において、なおも多くの問題を提起する。

【0011】

電子注入電極の実現のために一般に利用される材料は、導電性金属又は金属合金の中から選択される。例えば、アルミニウム、マグネシウム、チタン、モリブ

デン又はマグネシウムと銀の合金などを挙げることができる。

明らかにかかる金属材料は、このようなエレクトロルミネッセンスデバイス内で層状に配置された場合、光に対し透過性をもち得ない。

#### 【 0 0 1 2 】

これらの金属材料は同様に、その他の欠点として、金属酸化物と異なり腐食しやすく、フォトリソグラフィ又はシルクスクリーンといった技術に従って加工することができないという欠点をもつ。

これらの金属電極が、或る種の有機エミッタ内で直接充分な電子を注入できないこともある。これは、この有機物質が電極の仕事関数に比べ過度に低い還元電位を有する場合に起こる。この場合も又、例えばオキサジアゾールから誘導された物質といったような電気触媒から成る層を介在させることが可能である。

#### 【 0 0 1 3 】

エレクトロルミネッセンスデバイス内への有機電気触媒から成る層の導入によって、エネルギー障壁の克服に起因する制約条件から部分的に解放されることができたことから、今や、多種多様なエレクトロルミネッセンス物質及び電極対の利用を考慮し、かつその数多くの組合せを行なうことが可能である。

いずれにせよ電極と異なる種類の有機物質、エミッタ又は電気触媒の間の電荷の移動が、一方では無機であり他方では有機である不均質な材料の界面で行なわれるという事実に変わりはない。これまでの例に従うと、これは、正孔注入の場合の有機物質と金属酸化物の界面、或いは電子注入の場合の有機物質と金属の界面でありうる。

#### 【 0 0 1 4 】

これらの界面レベルでは、特に電荷移動の効率がさほど良くない場合、強い電界が発生する。それがもたらす1つの影響は、電極上に適用された有機層の剥離の出現である。この現象は、これらの装置の中に見られる材料劣化の原因一部となり得、このことからこれらを工業的に応用することを考慮することはできない。

#### 【 0 0 1 5 】

近年になって、F.Nuesch et al. は、不均質材料の界面に発生しうる現象に関

心を示した (Adv. Mater., 1997, 9, 222)。インジウム及び錫の混合酸化物から成る電極及び、この場合はポリ(パラフェニレン)であるエレクトロルミネッセンス有機物質を含むエレクトロルミネッセンスデバイスが構築された。彼らは、付着基のおかげで、エレクトロルミネッセンス有機物質を電極の金属酸化物に対し化学的に結合させることができた。しかしながら、このタイプの基本的に無極性の多芳香族分子の使用は、常用の有機溶剤中におけるその可溶性がきわめて低いことを理由として、困難になっている。

【0016】

一方では無機のそして他方では有機の材料の間の不均質性は、エレクトロルミネッセンスデバイスの設計の際に頻繁に見られる、電極のいずれか一方の材料の表面に被着された層を構成する有機材料のすぐれた接着性及びすぐれた分布を確保するだけでなくその厚みを制御できることというもう1つの問題点を引き起こす。これらのパラメータのいずれかにおける欠陥は、装置を破壊することになるひびわれを開始させる可能性がある。

【0017】

本発明の目的は、金属酸化物及び金属窒化物の中から選ばれた導電性材料で構成された任意の電極の仕事関数を、多様なエレクトロルミネッセンス半導体固体有機物質の酸化還元電位に意のままに適合させることが可能であるようなエレクトロルミネッセンスデバイスを提供することにある。

本発明のもう1つの目的は、電極の同一材料が場合によって正孔又は電子をエレクトロルミネッセンス物質に向かって注入できるような形で、金属酸化物及び金属窒化物の中から選ばれる導電性材料で構成された任意の電極の仕事関数を意のままに適合することが可能であるようなエレクトロルミネッセンスデバイスを提供することにある。

【0018】

本発明は同様に、2つの電極のうちの少なくとも1つを構成する材料特に電子注入電極の材料が光に対して透過性又は少なくとも半透過性を有する、エレクトロルミネッセンスデバイスを提供することをも目的としている。

本発明のもう1つの目的は、不均質材料の界面における電荷移動の改善、ひい

てはエレクトロルミネッセンスデバイスの材料の劣化を回避することにある。

【 0 0 1 9 】

本発明のさらなる目的は、いずれか一方の電極の材料上に被着させられた層の有機材料の分布及び接着性を改善させることにある。

このため、本発明は、

i) 金属酸化物及び金属窒化物の中から選ばれた透過性又は半透過性である導電性材料で構成され、ガラス、シリカ、アルミナ製板又は重合体シートから成る透過性である支持体上に被着させられた層を含んで成る第1の電極；

ii) 第2の電極；

iii) 場合によってイオン伝導性をもつ半導体かつエレクトロルミネッセンスである固体有機物質を含み2つの電極の間に配置され、場合によっては電気触媒で構成された単数又は複数の中間層で縁取られた層；及び

iv) 導電性材料から成る層とエレクトロルミネッセンス物質から成る層の間に配置された単分子構造層、

を含んで成る多層構造のエレクトロルミネッセンスデバイスにおいて、前記層が、 $\pi$ 電子系、この $\pi$ 電子系に隣接の又は非隣接の官能基を有する構造をもつ双極性有機化合物で構成され、かかる双極性有機化合物が一方では前記導電性材料に対し前記官能基を介して化学的に結合され、他方では、前記エレクトロルミネッセンス有機物質に対する化学的親和性を有することを特徴とする、多層構造のエレクトロルミネッセンスデバイスに関する。

【 0 0 2 0 】

その電気双極子モーメントの性質、その値及びその向きにより、前記双極性有機化合物は、それが化学的に結合されている第1の電極を構成する前記導電性材料に対して、前記エレクトロルミネッセンス半導体固体有機物質に向かって正孔又は電子を注入する特性を付与する。

双極性有機化合物の双極性モーメントの値は、特にZINDO方法(J. Ridley et al, Theoret Chim. Acta., 1976, 42, 223 及び A. Bacon et al, Theoret. Chim. Acta., 1979, 53, 21)を利用することにより理想的条件に従って実現された Hartree Fock の半経験的な計算方法を特に応用して



推定することができる。厳密に言うと、半経験的な方法は、分離された分子に適用されてはならず、電極の材料の表面上に吸着された状態にあるこの同じ分子に対し適用されなくてはならない。ZINDO方法ならびに理論化学で利用されるその他の計算プログラムは、例えば以下のように作業を進めることによって、吸着された分子の正味双極子モーメントを決定できるようにする；

すなわち、ZINDO方法を用いてまず、電極を表わす材料の表面の一片の付近に置かれた分子の幾何形状を最適化することができる；その後、この幾何形状内で、それ自体吸着された分子の双極子モーメントを計算することができる。

#### 【 0 0 2 1 】

前記第1の電極を構成する導電性材料がエレクトロルミネッセンス半導体固体有機物質に向かって正孔注入することができるようにするため、前記材料に化学的に結合された双極性有機化合物は、その電気双極子モーメントが1デバイから50デバイの間に含まれる絶対値をもつ1つのベクトルであるような形で、有利にも選択される。このベクトルの向きは、正極が導電性材料の付近にあり、一方負極がそれから離れることになるようなものである。

#### 【 0 0 2 2 】

このような双極子モーメントをもつ双極性有機化合物を導電性材料に化学的に結合させることにより、導電性材料が裸の状態で利用されたならば0.5 eV ~ 1.5 eVの間に含まれていたと思われるエネルギー障壁を克服することによって、エレクトロルミネッセンス半導体固体有機物質に向かって正孔注入することが可能である。

#### 【 0 0 2 3 】

この場合は正孔である電荷フラックスの通過は、恐らくは、前記双極性有機化合物が化学的に結合された前記導電性材料から成る電極の仕事関数の増大に起因している。このことは、電極の表面で電界を生成させ、克服すべきエネルギー障壁を減少させる有機化合物の双極子の共働効果により説明がつく。

前記第1の電極を構成する導電性材料がエレクトロルミネッセンス半導体固体有機物質に向かって電子を注入することができるようにするため、前記材料に化学的に結合された双極性有機化合物は、その電気双極子モーメントが1デバイか

ら50デバイの間に含まれる絶対値をもつ1つのベクトルであるような形で、有利にも選択される。このベクトルの向きは、負極が導電性材料の付近にあり、一方正極がそれから離れることになるようなものである。

【0024】

このような双極子モーメントをもつ双極性有機化合物を導電性材料に化学的に結合させることにより、導電性材料が裸の状態で利用されたならば0.5 eV ~ 1.5 eVの間に含まれていたと思われるエネルギー障壁を克服することによって、エレクトロルミネッセンス半導体固体有機物質に向かって電子を注入することが可能である。

【0025】

この場合は電子である電荷フラックスの通過は、恐らくは、前記双極性有機化合物が化学的に結合された前記導電性材料から成る電極の仕事関数の減少に起因している。このことは、電極の表面で電界を生成させ、克服すべきエネルギー障壁を減少させる有機化合物の双極子の共働効果により説明がつく。

その構造が、 $\pi$ 電子系又は、この $\pi$ 電子系に隣接の又は非隣接の官能基を有する前記双極性有機化合物は、前記官能基を介して前記導電性材料に対し化学的に結合されている。前記官能基は有利には、カルボン酸、カルボキシレート、リン酸、ホスホネート及び $\alpha$ -ケト-エノレート、オキシム、ヒドロキシキノリンを含むグループの中から選ばれる。好ましくは、前記官能基は、電子軌道をよりカバーするべく保証しまさにここから電極とエレクトロルミネッセンス有機材料の間のより優れた電荷移動を確保するような形で前記 $\pi$ 電子系との関係において隣接する位置にある。

【0026】

選択された官能基に応じて、この基と電極の導電性材料の間に介入する化学的結合は、共有結合、イオン結合、双極子間結合又は水素結合である。

好ましくは、前記双極性有機化合物は、それが前記官能基を介して化学的に結合されている導電性材料に対し、もしこの官能基がカルボン酸及びリン酸を含むグループの中から選ばれているならば、エレクトロルミネッセンス半導体固体有機物質に向かって正孔を注入する特性を付与する。

## 【 0 0 2 7 】

好ましくは、前記双極子性有機化合物は、それが前記官能基を介して化学的に結合されている導電性材料に対し、もしこの官能基がカルボキシレート、ホスホネートを含むグループの中から選ばれているならば、エレクトロルミネッセンス半導体固体有機物質に向かって電子を注入する特性を付与する。

その構造が一部分を構成する $\pi$ 電子系により、前記導電性材料に化学的に結合された前記双極性有機化合物は、場合に応じて導電性材料から抽出された電子又は正孔といった電荷を支持し、次に、エレクトロルミネッセンス半導体固体有機物質に向かってそれを移動させることができる。

## 【 0 0 2 8 】

電気発光性の半導体固体有機物質に対して前記双極性有機化合物が示す化学的親和力により、場合に応じて電子又は正孔である電荷は双極性有機化合物とエレクトロルミネッセンス有機物質の間で容易に移動させられる。この化学的親和力は、双極性有機化合物の化学構造の一部分とエレクトロルミネッセンス有機物質の化学構造の一部分の間で、イオンタイプ、双極子間タイプ、電荷移動タイプ、水素タイプ又はファン・デル・ワールスタイプの結合として現われる。

## 【 0 0 2 9 】

本発明に従ったエレクトロルミネッセンスデバイスの1変形形態に従うと、双極性有機化合物が、



〔式中、Mは、Ru(II), Os(II), Cr(II), Al(III), Ga(III) 及び In(III) の中から選ばれ、

L' は一般構造式 a) のリガンドであり、

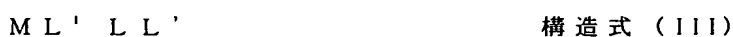
L は一般構造式 b) のリガンドである〕；



〔式中、M及びL' は上記で定義づけした通りであり、

L は一般構造式 b) のリガンドであり、

L' は一般構造式 a), c), d) 又は e) のリガンドである〕；



〔式中、M及びL'は上記で定義づけした通りであり、

L及びL'は、互いに独立して一般構造式a), c), d)又はe)のリガンドである〕；



〔式中、M及びL'は上記で定義づけした通りであり、

Lは一般構造式b)のリガンドであり、

L'は一般構造式f)のリガンドである〕；



〔式中M及びL'は上記で定義づけした通りであり、

Lは一般構造式a), c), d)又はe)のリガンドであり、

Xは $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NCS^-$ ,  $CN^-$ ,  $NCO^-$ を含むコリガンドのグループの中から選択される〕；及び



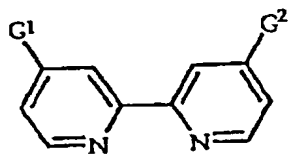
〔式中、M、L'及びXは上記で定義づけした通りであり、

Lは一般構造式f)のリガンドである〕；

という一般構造式(I)～(VI)の有機金属錯体の形で存在し、一般構造式a), b), c), d)及びf)は、

【0030】

【化16】



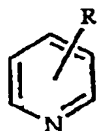
式 a),

【0031】

〔なお式中G'及びG'は同一又は異なるものであり、 $-COOH$ ,  $-COO^-$ ,  $-PO_3H_2$ ,  $-PO_3H^-$ を含むグループの中から選択されている〕；

【0032】

【化17】



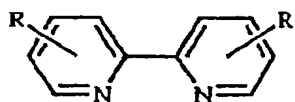
式 b),

【 0 0 3 3 】

〔なお式中 R は、水素、フェニル、ビニル、一級アミン、二級アミン、三級アミン、四級アミン、ヒドロキシル、炭素原子数 1 ～ 3 0 個のアルキルを含むグループの中から選択されている〕 ；

【 0 0 3 4 】

【 化 1 8 】



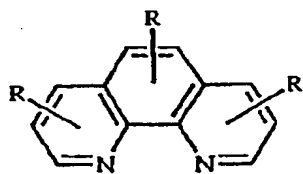
式 c),

【 0 0 3 5 】

〔なお式中 R は互いに独立して上記の通り定義づけされる〕 ；

【 0 0 3 6 】

【 化 1 9 】



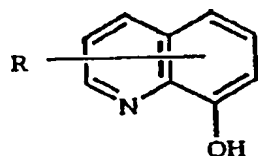
式 d),

【 0 0 3 7 】

〔なお式中 R は互いに独立して上記の通り定義づけされる〕 ；

【 0 0 3 8 】

【 化 2 0 】



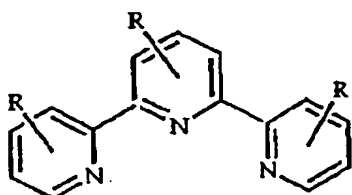
式 e),

【 0 0 3 9 】

〔なお式中 R は互いに独立して上記の通り定義づけされている〕 ；

【 0 0 4 0 】

【 化 2 1 】



式 f),

【 0 0 4 1 】

〔なお式中 R は互いに独立して上記の通り定義づけされている〕 ；

である。

リガンド L 及び L' は、エレクトロルミネッセンス半導体固体有機物質に対してそれらが示す化学的親和力に応じて選択される。

好ましくは、前記双極性有機化合物は、前記官能基を介してそれが化学的に結合されている導電性材料に対し、それが前述の一般構造式 (V) 及び (VI) 〔なお式中リガンド L' の構造式 a) 上に存在する基 G' 及び G'' は同一でありかつ -COOH 及び -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> の中から選択されている〕の有機金属錯体の形で存在する場合には、エレクトロルミネッセンス半導体固体有機物質に向かって正孔を注入する特性を付与する。

【 0 0 4 2 】

さらに好ましくは、前記双極性有機化合物は、前記官能基を介してそれが化学的に結合されている導電性材料に対し、それが前述の一般構造式 (V)

すなわち、 $ML'L(X)$  , 構造式 (V)

〔式中 M は、Ru (II), Os (II), Cr (II), Al (III), Ga (III) 及び In (III) のうちから選択され、

L' 及び L は、同一のものであって、基 G' 及び G'' が同一であり、-COOH 及び -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> の中から選択されるものとして、上記で定義された通りの一般構造式 a) のリガンドであり、

X は Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, NCS<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, NCO<sup>-</sup> を含むコリガンドのグループの中から選択される〕

の有機金属錯体の形で存在する場合には、エレクトロルミネッセンス半導体固体

有機物質に向かって正孔を注入する特性を付与する。

【 0 0 4 3 】

さらに好ましくは、前記双極性有機化合物は、前記官能基を介してそれが化学的に結合されている導電性材料に対し、それが四酸の形でのジチオシアン酸ビス(4, 4'-ジカルボキシー-2, 2'-ビピリジル)ルテニウム(II)である場合、エレクトロルミネッセンス半導体固体有機物質に向かって正孔を注入する特性を付与する。

【 0 0 4 4 】

好ましくは、前記双極性有機化合物は、前記官能基を介してそれが化学的に結合されている導電性材料に対し、それが前述の一般構造式(I)～(IV)〔なお式中リガンドL'の構造式a)上に存在する基G'及びG'は同一でありかつ-COO-及び-PO<sub>3</sub>H<sup>-</sup>の中から選択されている〕の有機金属錯体の形で存在する場合には、エレクトロルミネッセンス半導体固体有機物質に向かって電子を注入する特性を付与する。

【 0 0 4 5 】

さらに好ましくは、前記双極性有機化合物は、前記官能基を介してそれが化学的に結合されている導電性材料に対し、それが前述の一般構造式(IV)

すなわち、 $ML'L'L'$  構造式(IV)

〔式中Mは、Ru(II), Os(II), Cr(II), Al(III), Ga(III)及びIn(III)のうちから選択され、

L'は、基G'及びG'が同一であり、-COO-及び-PO<sub>3</sub>H<sup>-</sup>の中から選択されるものとして、上記で定義された通りの一般構造式a)のリガンドであり、

L及びL'は同一であり、上記で定義された通りの一般構造式d)のリガンドである〕の有機金属錯体の形で存在する場合には、エレクトロルミネッセンス半導体固体有機物質に向かって電子を注入する特性を付与する。

【 0 0 4 6 】

さらに好ましくは、前記双極性有機化合物は、前記官能基を介してそれが化学的に結合されている導電性材料に対し、それが内部塩の形での〔ビス-(4, 4'

ー ジフェニル - 1, 10 - フェナントロレン) - (4, 4' - ジカルボキシー  
2, 2' - ビピリジル) ルテニウム (II) である場合、エレクトロルミネッセ  
ンス半導体固体有機物質に向かって電子を注入する特性を付与する。

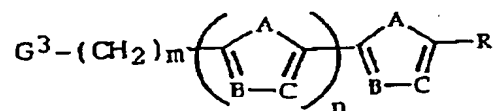
【 0 0 4 7 】

本発明に従ったエレクトロルミネッセンスデバイスのもう 1 つの変形形態に従  
うと、

双極性有機化合物は、

【 0 0 4 8 】

【 化 2 2 】



式 (VII),

【 0 0 4 9 】

〔なお式中、

$G^3$  はカルボン酸又はリン酸基であり、

A は  $-HC=CH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$  を含むグループの中から選ばれ、

ー A が  $-HC=CH-$  又は  $-S-$  である場合、B 及び C は両方共  $-CH-$  で  
あり、

ー A が  $-O-$  である場合、B 及び C は両方共  $-N-$  であり、

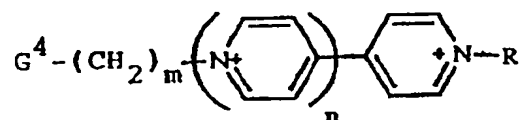
m は 0 ~ 6 であり、

n は 0 ~ 20 であり

R は、水素、炭素原子数 1 ~ 20 個の線状又は分枝アルキル、ヒドロキシル、エ  
ーテル、一級アミン、二級アミン、三級アミン、四級アミン、ニトロ、シアノ、  
エステルを含むグループの中から選ばれている〕；

【 0 0 5 0 】

【 化 2 3 】



式 (VIII)

【 0 0 5 1 】



〔なお式中、

G' は、カルボキシレート又はホスホネートであり、

m は 0 ～ 6 であり、

n は 0 又は 1 の値で、かつ

R は炭素原子数 1 ～ 6 個の線状又は分枝アルキルである〕；

という一般構造式 (VII) 又は (VIII) を有している。

【 0 0 5 2 】

好ましくは、前記双極性有機化合物は、前記官能基を介してそれが化学的に結合されている導電性材料に対し、それが一般構造式 (VII) を有する場合には、エレクトロルミネッセンス半導体固体有機物質に向かって正孔を注入する特性を付与する。

さらに好ましくは、前記双極性有機化合物は、前記官能基を介してそれが化学的に結合されている導電性材料に対し、それが 4-ニトロ安息香酸である場合には、エレクトロルミネッセンス半導体固体有機物質に向かって正孔を注入する特性を付与する。

【 0 0 5 3 】

好ましくは、前記双極性有機化合物は、前記官能基を介してそれが化学的に結合されている導電性材料に対し、それが一般構造式 (VIII) を有する場合、エレクトロルミネッセンス半導体固体有機物質に向かって電子を注入する特性を付与する。

さらに好ましくは、前記双極性有機化合物は、前記官能基を介してそれが化学的に結合されている導電性材料に対し、それが 4-カルボキシトリ-N-メチルアニリウムベタイン又は 4-カルボキシ-1-メチルピリジニウムベタインである場合には、エレクトロルミネッセンス半導体固体有機物質に向かって電子を注入する特性を付与する。

【 0 0 5 4 】

本発明に従ったエレクトロルミネッセンスデバイスにおいては、導電性材料、特に第 1 の電極は好ましくは、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、窒化ガリウム及びインジウムと錫の混合酸化物の中から選ばれる。これらの材料は、光に対する

透過性又は半透過性をもつという大きな利点を有する。かくしてこれらは、エレクトロルミネッセンス半導体固体有機物質によって発出されるあらゆる放射線を通す。

【 0 0 5 5 】

さらに好ましくは、前記導電性材料は、インジウムと錫の混合酸化物である。固体エレクトロルミネッセンスデバイスの分野においては、一般に、このような材料で構成された電極の仕事関数は  $4.7 \text{ eV}$  であることが認められている。かかる電極は一般に、非常に頻繁に電気触媒の助けをかりて、正孔を注入することができる。

【 0 0 5 6 】

本発明に従ったエレクトロルミネッセンスデバイスにおいては、場合によって電気触媒で構成された単数又は複数の中間層で縁どられたエレクトロルミネッセンス半導体固体有機物質を含む1層が、2つの電極の間に配置されている。

エレクトロルミネッセンス半導体固体有機物質というのは、単数又は複数のエレクトロルミネッセンス分子で構成され、場合によって混合物の形で、発蛍光団といったこれらの分子のドーパント、電気触媒、イオン伝導物質を伴うイオン実体といった添加物を含んで成る物質のことである。

【 0 0 5 7 】

本発明に従ったエレクトロルミネッセンスデバイスにおいては、エレクトロルミネッセンス半導体有機物質は、ナフタレン、アントラセン、コロネン、ペリレンのみならずアクリジン、ルプエン、キナクリドン、フタロシアニン、カルバゾルの系統群に属する分子といった蛍光性の単量体又は重合体有機分子、場合によってクマリンによりドーブされたアルミニウムといった金属と錯体形成させられたトリスー(8-ヒドロキシキノリン)の誘導体又はポリ(パラフェニレンビニレン)又はポリ(パラフェニレン)などの重合体分子の中から選ばれる。

【 0 0 5 8 】

電気触媒は、トリフェニルアミン及びオキサジアゾールの誘導体のみならず、ニトリル基を支持するポリ(フェニルビニレン)、ポリビニルカルバゾル又はポリメチルフェニルシランの中から選ばれる。

本発明に従った装置の第2の電極は、アルミニウム、銀、銅、マグネシウム、ニッケル、チタンといった導電性材料又はマグネシウム及び銀の合金といったようなこれらの金属の合金で構成されていてよい。

【 0 0 5 9 】

本発明に従ったエレクトロルミネッセンスデバイスの大きな利点の1つは、装置の第2の電極が、金属酸化物及び金属窒化物の中から選ばれた透過性又は半透過性の導電性材料で構成され得、この材料に対しては、本発明に従った装置の変形形態の1つに従って双極性有機化合物を化学的に結合させることになるという点にある。この場合、極性有機物質は、第2の電極の材料に対して、その材料がすでに異なる性質の双極性有機物質に化学的に結合されている第1の電極によって注入されたものとは反対の性質の電荷を注入する特性を付与することになる。

【 0 0 6 0 】

本発明は同様に、

$ML'(L)$ 、 構造式 (I)

〔式中、Mは、Ru(II)、Os(II)、Cr(II)、Al(III)、Ga(III)及びIn(III)の中から選ばれ、

L'は一般構造式a)のリガンドであり、

Lは一般構造式b)のリガンドである〕；

$ML'(L) ; L'$  構造式 (II)

〔式中、M及びL'は上記で定義づけした通りであり、

Lは一般構造式b)のリガンドであり、

L'は一般構造式a)、c)、d)又はe)のリガンドである〕；

$ML'LL'$  構造式 (III)

〔式中、M及びL'は上記で定義づけした通りであり、

L及びL'は、互いに独立して一般構造式a)、c)、d)又はe)のリガンドである〕；

$ML'LL'$  構造式 (IV)

〔式中、M及びL'は上記で定義づけした通りであり、

Lは一般構造式b)のリガンドであり、

L' は一般構造式 f) のリガンドである] ; 及び

M L' L ( X ) ,

構造式 ( V )

[ 式中 M 及び L' は上記で定義づけした通りであり、

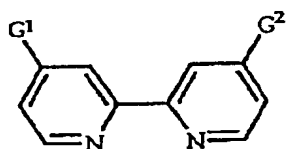
L は一般構造式 d) 又は e) のリガンドであり、

X は  $\text{Cl}^-$  ,  $\text{Br}^-$  ,  $\text{I}^-$  ,  $\text{NCS}^-$  ,  $\text{CN}^-$  ,  $\text{NCO}^-$  を含むコリガンドのグループの中から選択される] :

という一般構造式 ( I ) ~ ( V ) の有機金属錯体の形で存在し、一般構造式 a ) , b ) , c ) , d ) 及び f ) は、

【 0 0 6 1 】

【 化 2 4 】



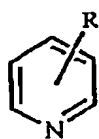
式 a),

【 0 0 6 2 】

[ なお式中 G¹ 及び G² は同一又は異なるものであり、 $-\text{COOH}$  ,  $-\text{COO}-$  ,  $-\text{PO}_2\text{H}$  ,  $-\text{PO}_2\text{H}^-$  を含むグループの中から選択されている] ;

【 0 0 6 3 】

【 化 2 5 】



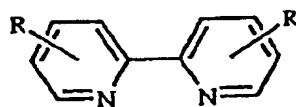
式 b),

【 0 0 6 4 】

[ なお式中 R は、水素、フェニル、ビニル、一級アミン、二級アミン、三級アミン、四級アミン、ヒドロキシル、炭素原子数 1 ~ 30 個のアルキルを含むグループの中から選択されている] ;

【 0 0 6 5 】

【 化 2 6 】



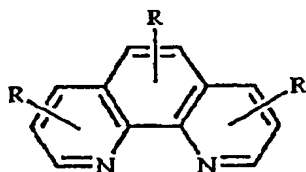
式 c),

【 0 0 6 6 】

〔なお式中 R は互いに独立して上記の通り定義づけされる〕 ；

【 0 0 6 7 】

【 化 2 7 】



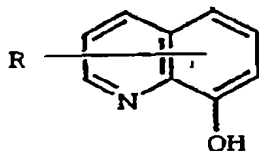
式 d),

【 0 0 6 8 】

〔なお式中 R は互いに独立して上記の通り定義づけされる〕 ；

【 0 0 6 9 】

【 化 2 8 】



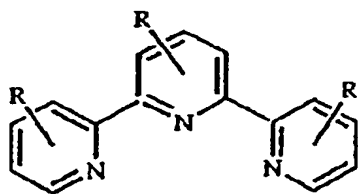
式 e),

【 0 0 7 0 】

〔なお式中 R は互いに独立して上記の通り定義づけされている〕 ；

【 0 0 7 1 】

【 化 2 9 】



式 f),

【 0 0 7 2 】

〔なお式中 R は互いに独立して上記の通り定義づけされている〕 ；

である、本発明に従ったエレクトロルミネッセンスデバイス用の双極性有機化合物にも関する。

一般に、一般構造式 ( I ) ~ ( VI ) の有機金属錯体は、塩化ルテニウム ( III )

上でリガンドL及びL'の前駆物質である異なる複素環を連続的に反応させることによって得られる。

【 0 0 7 3 】

本発明は同様に、下式 (VII)

【 0 0 7 4 】

【 化 3 0 】



【 0 0 7 5 】

〔なお式中、

G<sup>3</sup> はカルボン酸又はリン酸基であり、

A は  $-HC=CH-$ 、 $-O-$  を含むグループの中から選ばれ、

— A が  $-HC=CH-$  である場合、B 及び C は両方共  $-CH-$  であり、

— A が  $-O-$  である場合、B 及び C は両方共  $-N-$  であり、

m は 0 ~ 6 であり、

n は 0 ~ 20 であり

R は、水素、炭素原子数 1 ~ 20 個の線状又は分枝アルキル、ヒドロキシル、エーテル、一級アミン、二級アミン、三級アミン、四級アミン、ニトロ、シアノ、エステルを含むグループの中から選ばれている〕；

をもつ本発明に従ったエレクトロルミネッセンスデバイス用の双極性有機化合物にも関する。

【 0 0 7 6 】

本発明に従ったエレクトロルミネッセンスデバイスの製造のためには適切なあらゆる方法、特に先行技術の装置の製造のために利用された技術を利用することができる。

かくして、金属酸化物及び金属窒化物の中から選ばれた透過性又は半透過性の導電性材料で構成された層を形成するために、それ自体既知のものである特にプラズマトーチを用いた熱噴霧による被着方法、さらには液相からの被着技法ならびに蒸気相での化学反応による被着方法を利用することができる。プラズマトー

チを用いる方法（「プラズマスパッタリング」）は、インジウム及び錫の混合酸化物を適用するために特に適している。

【 0 0 7 7 】

好ましくは、まず最初にフィルム・シート又は小プレートの形をもちエレクトロルミネッセンスデバイスの支持体として役立つ基板上にこの導電性材料を被着させることにより、この材料で構成された層を形成する。この基板は、有利には、ガラス、シリカ、アルミナ、好ましくはサファイア又は石英或いは重合体といった透過性絶縁材料で構成されている。

【 0 0 7 8 】

その後、その表面を活性にし双極性有機化合物の化学的固定を可能にするべく、導電性材料を前処理する。このとき、この材料は、超音波による処理、機械式ブラシでの処理から真空下に置かれたエンクロージャ内でのイオンボンバードメント処理又はプラズマ処理に至るまでのさまざまな清浄処理を受ける。このとき導電性材料の表面層からあらゆる有機残渣ならびに吸収されたあらゆる気体が除去される。

【 0 0 7 9 】

双極性有機化合物を被着させるためには、化合物を溶剤内で溶解状態にするあらゆる技術を利用することができる。これは、有機材料上の双極性有機化合物の官能基の結合を可能にするべく十分な時間、該化合物を含有する希釈されたこのような溶液中に導電性材料を浸漬させる技術つまり「ディップコーティング（浸漬塗装）」でありうる。もう1つの技術は、化合物の均質な分布を得るべく回転させた導電性材料の上に有機化合物の希釈溶液を少量被着させるホアラ又は「スピンコーティング」と呼ばれる方法の応用でもありうる。熱蒸発又は昇華に基づく技術を応用して双極性有機化合物を被着させることも同様に可能である。

【 0 0 8 0 】

単分子層を得るべく、得られた基板は純粋な溶剤或いは又双極性有機化合物を含有するもののこの場合は濃度が比較的低い同じ溶液によって洗い流される。導電性材料に結合されていない分子はこのとき全て除去される。エレクトロルミネッセンス半導体固体物質で構成された層ならびに場合によっては電気触媒で構成

された中間層は、上述のものと同一の方法を適用することによって連続的に被着されるが、この場合には、洗い流し段階を実施する必要は必ずしもない。

【 0 0 8 1 】

第2の電極を構成する導電性材料の被着は、各材料タイプに適したそれ自体既知の方法に従って行なわれる。例えば、材料が金属又は金属合金である場合には、真空熱蒸発による技術に従って被着させることができる。材料が金属酸化物である場合には、真空熱蒸発技術か又はスピンコーティング法と呼ばれるものを応用して被着させることができる。

【 0 0 8 2 】

有利にも、装置の異なる構成要素は、各々透過性又は半透過性材料で構成されており、2つの電極の構成材料層、エレクトロルミネッセンス半導体固体物質から成る層ならびに場合によって存在する電気触媒で構成された中間層の厚みは、これらの層が全て透過性又は半透過性となるような形で調節される。

このようにして、その両面で光を発するエレクトロルミネッセンスデバイスを実現することができる。

【 0 0 8 3 】

同様に、それ自体既知の要領で、場合によって、本発明に従った装置の外部面上に、装置により発出された光を導き、特に微細空洞の形成によりそのいくつかの構成要素を補強するべく、鏡を形成する反射層又は半透過性及び/又は誘電性層といった単数又は複数の補足的な補助層を形成することもできる。

その上、各々がその2つの面上に光を発し、異なる発光波長をもつ異なるエレクトロルミネッセンス有機材料層を含む例えば3つといった複数の本発明に従ったデバイスを積み重ねることによって、このデバイスの異なる層に適用された電圧の変動によって制御される色の混合によって機能する多色表示装置を製造することができる。

【 0 0 8 4 】

第2のタイプの多色表示は、各要素を構成する異なる装置に適用される電圧の変動により制御される色の混合によって機能する、異なる発光波長をもつ異なるエレクトロルミネッセンス有機材料層を含む、本発明に従った例えば3つといっ



た複数のデバイスを並置することによって形成された要素を用いて実現できる。

第3のタイプの多色表示は、各要素を構成する異なるデバイスに適用される電圧の変動により制御される色の混合によって機能する、単数又は複数のエレクトロルミネッセンス有機層により発出される発光スペクトルの内側の狭い波長ドメインの選択に有利に作用する補足的な補助層を含む、例えば3つといった複数の本発明に従ったデバイスを並置させることによって形成される要素を用いて実現することができる。

【0085】

本発明は、添付図面を参考にしながら、本発明に従ったデバイスの実施態様の実現の制限的意味の無い例についての以下の詳細な記述を読むことによってより良く理解することができるだろう。なお図面中、

図1は、デバイスの実施形態の概略的断面図である。

図2は、電気双極性モーメントの表現ならびに異なるエネルギーレベルの記号による表現を伴う、正孔注入特性を材料に付与する双極性物質であるジチオシアン酸ビス(4, 4'-ジカルボキシ-2, 2'-ビピリジル)ールテニウム(II)の結合様式の1表現である。

【0086】

図3は、ジチオシアン酸ビス-(4, 4'-ジカルボキシ-2, 2'-ビピリジル)ールテニウム(II)を1つの電極に結合させて、トリス-(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウムをエレクトロルミネッセンス物質として利用して得られた電流-電圧特性曲線を実線で示したグラフであり、破線で表わされた曲線は、化合物を結合させずに得た対照曲線である。

【0087】

図4は、ジチオシアン酸ビス-(4, 4'-ジカルボキシ-2, 2'-ビピリジル)ールテニウム(II)を1つの電極に結合させて、トリス-(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウムをエレクトロルミネッセンス物質として利用して得られた発光強度-電圧特性曲線を実線で示したグラフであり、破線で表わされた曲線は、化合物を結合させずに得た対照曲線である。

【0088】

図5は、材料に対し正孔注入特性を付与する双極性物質である4-ニトロ安息香酸の結合様式の表現と、それに伴うその電気双極子モーメントの表現ならびに異なるエネルギーレベルの記号による表現である。

図6は、4-ニトロ安息香酸を1つの電極に結合させて、トリス-(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウムをエレクトロルミネセンス物質として利用して得られた電流-電圧特性曲線を実線で示したグラフであり、破線で表わされた曲線は、化合物を結合させずに得た対照曲線である。

【0089】

図7は、4-ニトロ安息香酸を1つの電極に結合させて、トリス-(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウムをエレクトロルミネセンス物質として利用して得られた発光強度-電圧特性曲線を実線で示したグラフであり、破線で表わされた曲線は、化合物を結合させずに得た対照曲線である。

図8は、N, N'-ジオクチル-3, 3'-ビカルバジル-6, 6'-ジカルボン酸を1つの電極に結合させて、N, N'-ジエチル-3, 3'-ジカルバゾルをエレクトロルミネセンス物質として利用して得られた電流-電圧特性曲線を実線で示したグラフであり、破線で表わされた曲線は、化合物を結合させずに得た対照曲線である。

【0090】

図9は、N, N'-ジオクチル-3, 3'-ビカルバジル-6, 6'-ジカルボン酸を1つの電極に結合させて、N, N'-ジエチル-3, 3'-ジカルバゾルをエレクトロルミネセンス物質として利用して得られた発光強度-電圧特性曲線を実線で示したグラフであり、破線で表わされた曲線は、化合物を結合させずに得た対照曲線である。

【0091】

図10は、材料に対し電子注入特性を付与する双極性物質である〔ビス(4, 4'-ジフェニル-1, 10-フェナントロレン)-(4, 4'-ジカルボキシー-2, 2'-ビピリジル)〕ルテニウム(II)の結合様式の表現と、それに伴うその電気双極子モーメントの表現ならびに異なるエネルギーレベルの記号による表現である。

【 0 0 9 2 】

図 1 1 は、〔ビス（４，４′－ジフェニル－１，１０－フェナントロレン）－（４，４′－ジカルボキシ－２，２′－ビピリジル）〕－ルテニウム（II）を１つの電極に結合させて、トリス－（８－ヒドロキシキノリン）アルミニウムをエレクトロルミネッセンス物質として利用して得られた電流－電圧特性曲線を実線で示したグラフであり、破線で表わされた曲線は、化合物を結合させずに得た対照曲線である。

【 0 0 9 3 】

図 1 2 は、〔ビス（４，４′－ジフェニル－１，１０－フェナントロレン）－（４，４′－ジカルボキシ－２，２′－ビピリジル）〕－ルテニウム（II）を１つの電極に結合させて、トリス－（８－ヒドロキシキノリン）をエレクトロルミネッセンス物質として利用して得られた発光強度－電圧特性曲線を実線で示したグラフであり、破線で表わされた曲線は、化合物を結合させずに得た対照曲線である。

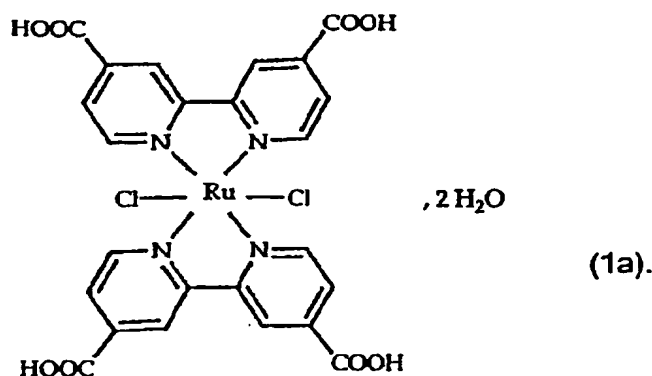
【 0 0 9 4 】

例 1：（第 1 の電極が正孔注入特性を有する、本発明に従ったデバイスの第 1 の変形実施形態の製造）

a）下式 1 a

【 0 0 9 5 】

【化 3 1】



【 0 0 9 6 】

の化合物である二水化二塩化ビス（４，４′－ジカルボキシ－２，２′－ビビ

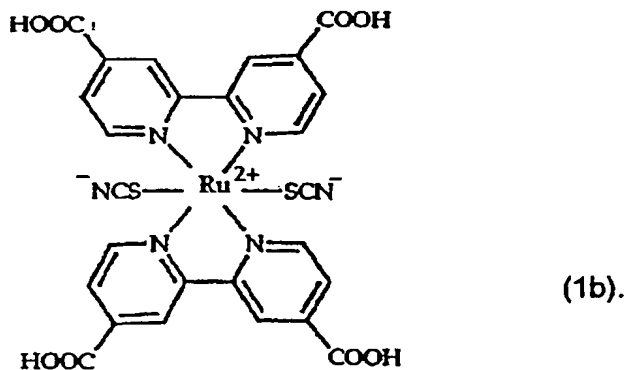
リジル) ルテニウム(II)の調製

このルテニウム錯体の調製は、国際出願W094/04497に記述されている方法に従って実施される。

b) 下式1b

【0097】

【化32】



【0098】

の化合物である、ジチオシアン酸ビス(4,4'-ジカルボキシ-2,2'-ビピリジル) ルテニウム(II)の調製:

このルテニウム錯体の調製は、国際出願W094/04497に記述されている方法に従って実施される。この錯体の電気双極子モーメントの推定絶対値は、10デバイである。

c) 図1に例示されているような本発明に従ったデバイスの変形形態の製造

厚み80nm、抵抗率50Ωのインジウム及び錫の混合酸化物の導電性薄層(ITOという呼称で呼ばれる市販品)が被覆されたガラス板1を、まずはエタノール中、そして次にアセトン中での超音波浴において洗浄し、その後で、重合体ベースのブラシを用いて界面活性剤を含有する精製水の中で機械的に摩擦する。まずは洗剤を含む超音波浴の中で、そして次に精製水の中で、新たに洗浄作業を実施する。このように洗浄された基板を次に、真空エンクロージャに連結されたアルゴン雰囲気下に置かれたグローブボックスの中に導入する。次にこの基板を、 $8 \cdot 10^{-2}$ のアルゴン圧力、120Vの電圧ならびに10WのRF出力下で6分間、イオンボンバードメントに付す。不活性雰囲気から出すことなく、導電

性基板を、 $10^{-4}$  M の濃度でジチオシアン酸ビス ( 4 , 4' - ジカルボキシー 2 , 2' - ビピリジル ) - ルテニウム (II) を含有する水及び酸素を含まないエタノール溶液中に浸漬させる。その後、基板を同じエタノール溶液、ただし今回は  $10^{-6}$  M の濃度の溶液で素早く洗い流す。かくして単分子構造の層 3 が構成される。基板を新たに真空エンクロージャ内に置き、このときトリス - ( 8 - ヒドロキシキノン ) アルミニウムから成る  $140\text{ nm}$  の厚みの層を熱蒸発により被着させる。最後に、それ自体既知の方法に従って厚み  $50\text{ nm}$  の層 6 の形で、アルミニウムで構成された第 2 の電極を被着させる。双極性有機化合物が上に化学的に結合されているインジウム及び錫の酸化物で構成された、第 1 の電極に接続された陽極端子と、アルミニウムで構成された第 2 の電極に接続された陰極端子の間に、電流を印加する。

#### 【 0 0 9 9 】

得られた特性は、図 3 及び 4 に示され、有機化合物が電極の材料に結合されなかった場合に得られる特性と比較されている。第 1 の電極は、増加する電圧値について  $+20\text{ V}$  以上でしか正孔を注入しないということが非常に明瞭にわかる。このとき、この電流通過には、この時点で増加する一方である強度をもつ光の著しい発出が伴っている。一方対照装置はというと、これはかかる電圧において正孔を注入する能力をもたず、当然ながら光を発出できない。

#### 【 0 1 0 0 】

例 2 : ( 第 1 の電極が正孔注入特性をもつ、本発明に従ったデバイスの第 2 の変形実施形態の製造 )

先に示した変形形態のデバイスに類似のデバイスの一例が実現された。今度は、単分子の厚みの層 3 を構成する双極性有機化合物は、4 - ニトロ安息香酸である。その電気双極子モーメントの推定絶対値は、5 デバイである。

#### 【 0 1 0 1 】

かくして、濃度  $10^{-3}$  M のテトラヒドロフラン中のこの酸の溶液を、不活性雰囲気下で導電性基板上に被着させる。数時間の接触の後、基板をテトラヒドロフランにより洗い流し、次に乾燥させる。トリス ( 8 - ヒドロキシキノリン ) アルミニウムで構成された層 4 は  $140\text{ nm}$  の厚みを有する。双極性有機化合物が

上に化学的に結合されているインジウム及び錫の酸化物で構成された、第 1 の電極に接続された陽極端子と、アルミニウムで構成された第 2 の電極に接続された陰極端子の間に電流を印加する。

【 0 1 0 2 】

得られた特性は、図 6 及び 7 に示され、有機化合物が電極の材料に結合されなかった場合に得られる特性と比較されている。第 1 の電極は、増加する電圧値について + 20 V 以上でしか正孔を注入しないということが非常に明瞭にわかる。このとき、この電流通過には、この時点で増加する一方である強度をもつ光の著しい発出が伴っている。一方対照装置はというと、これはかかる電圧において正孔を注入する能力をもたず、当然ながら光を発出できない。

【 0 1 0 3 】

例 3 : ( 第 1 の電極が正孔を注入する特性をもつ、本発明に従ったデバイスの第 3 の変形実施形態の製造 )

a ) 下式 3 a

【 0 1 0 4 】

【 化 3 3 】



【 0 1 0 5 】

の化合物である、2, 2' : 5', 2'' : 5'', 2''' - テトラチエニル - 5''' カルボン酸の調製。

この化合物の調製は、S. Isz et al (AIP Conference Proceeding, Ed. P.C. Lacaze, AIP Press, New York, 1996 年、第 354 巻、p 394 ~ 408) により記述された方法に従って実現される。その電気双極子モーメントの推定絶対値は 2.5 デバイである。

b ) 図 1 に例示された通りの本発明に従ったデバイスの変形形態の製造。

【 0 1 0 6 】

先に示した変形形態のデバイスに類似のデバイスの一例が実現されたが、今度は、層 3 を構成する双極性有機化合物は、2, 2' : 5', 2'' : 5'', 2'''

ーテトラチエニル－5'''－カルボン酸である。

その後、双極性有機化合物が上に化学的に結合されているインジウム及び錫の酸化物で構成された、第1の電極に接続された陽極端子と、第2の電極に接続された陰極端子の間に電流を印加する。

【0107】

第1の電極は、増加する電圧値について+22V以上でしか正孔を注入しないということが非常に明瞭にわかる。このときこの電流通過には、この時点で増加する一方である強度をもつ光の著しい発出が伴っている。一方対照装置はというと、これはかかる電圧において正孔を注入する能力をもたず、当然ながら光を発出できない。

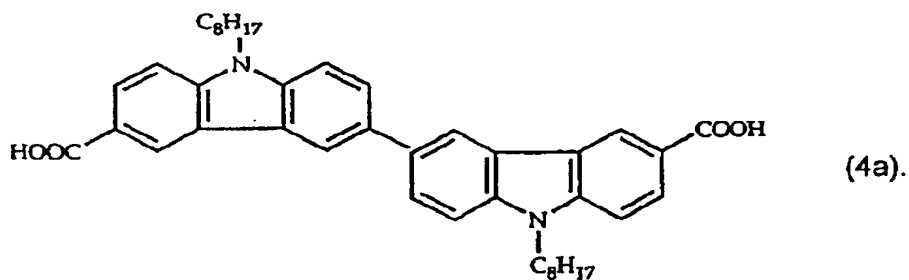
【0108】

例4：（第1の電極が正孔を注入する特性をもつ本発明に従ったデバイスの第4の変形実施形態の製造）

a) 下式4a

【0109】

【化34】



【0110】

の化合物である、N, N'－ジオクチル－3, 3'－ビカルバジル－6, 6'－ジカルボン酸の調製。

この化合物の調製は、T. Benazzi (Paris-Nord 大学博士号取得のために提出された論文) により記述された方法に従って実現される。その電気双極子モーメントの推定絶対値は3デバイである。

【0111】

b) 図1に例示された通りの本発明に従ったデバイスの変形形態の製造。

先に示した変形形態のデバイスに類似のデバイスの一例が実現された。今度は、単分子厚みの層3を構成する双極性有機化合物は、N, N'-ジオクチル-3, 3'-ピカルバジル-6, 6'-ジカルボン酸であり、エレクトロルミネッセンス物質は、N, N'-ジエチル-3, 3'-ジカルバゾルであり、第2の電極はマグネシウムと銀の合金で構成されている。

## 【0112】

かくして、10-4Mの濃度のテトラヒドロフラン中のこの酸の溶液を、不活性雰囲気下で導電性基板上の浸漬により被着させる。10時間の接触の後、基板をテトラヒドロフランにより洗い流し、その後乾燥させる。N, N'-ジエチル-3, 3'-ピカルバゾルから成る層4は100nmの厚みをもつ。双極性有機化合物が上に化学的に結合されているインジウム及び錫の酸化物で構成された、第1の電極に接続された陽極端子と、アルミニウムで構成された第2の電極に接続された陽極端子の間に、電流を印加する。

## 【0113】

得られた特性は、図8及び9に示され、有機化合物が電極の材料に結合されなかった場合に得られる特性と比較されている。第1の電極は、増加する電圧値について+13V以上でしか、正孔を注入しないということが非常に明瞭にわかる。このときこの電流通過には、この時点で増加する一方である強度をもつ光の著しい発出が伴っている。一方対照装置はというと、これはかかる電圧において正孔を注入する能力をもたず、当然ながら光を発出できない。

## 【0114】

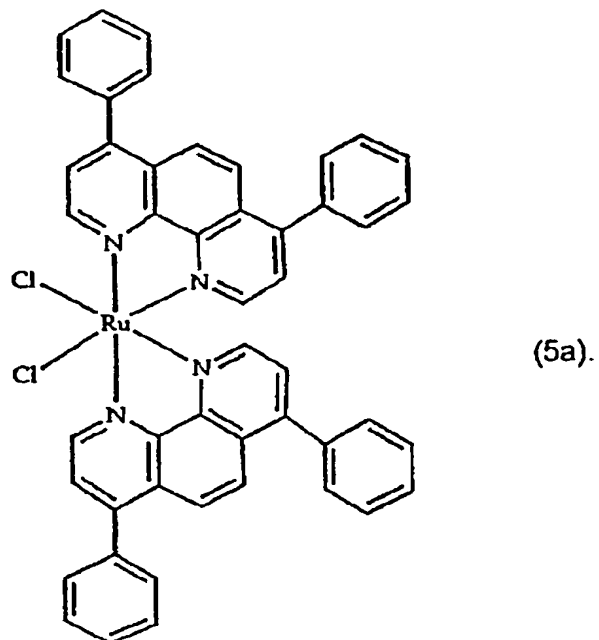
例5：（第1の電極が電子注入特性をもつ、本発明に従ったデバイスの第5の変形実施形態の製造）

a) 下式5a

## 【0115】

【化35】





【 0 1 1 6 】

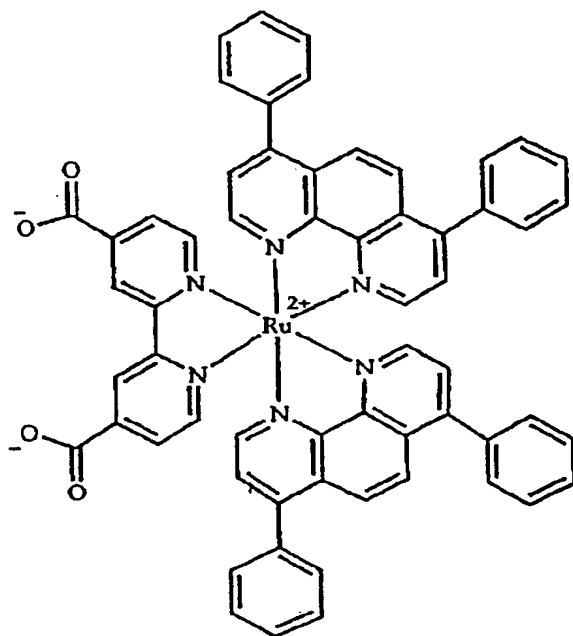
の化合物である二塩化（４，４′－ジフェニル－１，１０－フェナントロレン）ルテニウム（II）の調製。

この化合物の調製は、Athanasov et al. (J. Phys. Chem. B. 1997, 101, 2558) により記述されている方法に従って実現される。

b) 下式 5 b

【 0 1 1 7 】

【 化 3 6 】



(5b).

## 【 0 1 1 8 】

の化合物である〔ビス（４，４′－ジフェニル－１，１０－フェナントロレン）－（４，４′－ジカルボキシ－２，２′－ビピリジル）〕ルテニウム（II）の調製。

１０ｍｌの水／エタノール（１：１）混合物の中に、二塩化（４，４′－ジフェニル－１，１０－フェナントロレン）ルテニウム（II）（１６７ｍｇ，０．２ｍｍol），２，２′－ビピリジル－４，４′－ジカルボン酸（４９．５ｍｇ，０．２０２ｍｍol）及び約５０ｍｇのトリエチルアミンを添加する。３時間、窒素下で混合物を還流させる。冷却後、不溶性不純物を除去するべく溶液をろ過し、エタノールを蒸発させる。沈殿物をろ過により収集し、水で洗浄する。粗生成物をアセトン内に入れ、これを２～３時間還流させる。冷却後、生成物をろ過する。C 6 0 H 5 3 N 6 S 2 O 1 1 . 5 R u についての元素分析は C 6 2 , 8 2 ( 6 3 . 0 4 ) ; H 4 , 6 7 ( 4 . 6 7 ) ; N 7 , 2 6 ( 7 . 3 5 ) という値をもらたした。なおカッコ内は計算値である。

## 【 0 1 1 9 】

その電気双極子モーメントの推定絶対値は５０デバイである。

c) 図２に例示されているとおりの、本発明に従ったデバイスの変形形態の製造。

補足的電気触媒層5の導入という点で異なるものの、先に示した変形形態のデバイスと類似のデバイスを実現した。今度は、単分子厚みの層3を構成する双極性有機化合物は、〔ビス(4,4'-ジフェニル-1,10-フェナントロレン)-(4,4'-ジカルボキシ-2,2'-ビピリジル)〕-ルテニウム(II)である。導電性基板を、不活性雰囲気下で $10^{-4}$ の濃度のこの化合物のエタノール溶液中に浸漬させる。数時間の接触後、今度は $10^{-6}$ Mの濃度の同じエタノール溶液で基板を洗浄する。その後、基板を真空エンクロージャ内に置き、その後、熱蒸発のためトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウムの厚み90nmの層を被着させる。第2の中間層5は、厚み50nmのN,N'-ビス(3-メチルフェニル)-N,N'-(ビフェニル)ベンチジンで構成されている。最後に、金で構成された第2の電極を、それ自体既知の方法に従って厚み50nmの層6の形で被着させる。双極性有機化合物が上に化学的に結合されているインジウム及び錫の酸化物で構成された、第1の電極に接続された陽極端子と、金で構成された第2の電極に接続された陰極端子の間に、電流を印加する。

【0120】

得られた特性は、図10及び11に示され、有機化合物が電極の材料に結合されなかった場合に得られる特性と比較されている。第1の電極は、減少する電圧値について-10以下でしか電子を注入しないということが非常に明瞭にわかる。このときこの電流通過には、この時点で増加する一方である強度をもつ光の著しい発出が伴っている。一方対照装置はというと、これは電子を注入する能力をもたず、当然ながら光を発出できない。

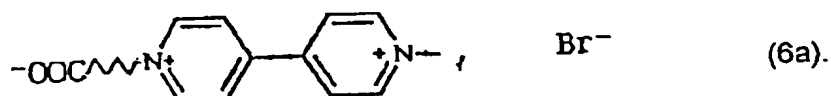
【0121】

例6：(第1の電極が電子注入特性をもつ、本発明に従ったデバイスの第6の変形実施形態の製造)

a) 下式6a

【0122】

【化37】



## 【 0 1 2 3 】

という構造式 6 a により表わされるようなピピリジニウム構造の化合物の調製

この化合物の調製は、J. Emon (Anal. Chem. 1986, 58, 1866) によって記述されている方法に従って実現される。その電気双極子モーメントの推定絶対値は 30 デバイである。

b) 図 1 に示された通りの本発明に従ったデバイスの変形形態の調製。

## 【 0 1 2 4 】

先に示した変形形態のデバイスに類似のデバイスの一例が実現されたが、今度は、層 3 を構成する双極性有機化合物は、構造式 6 a により表わされているようなピピリジニウム構造の化合物である。双極性有機化合物が上に化学的に結合されているインジウム及び錫の酸化物で構成された、第 1 の電極に接続された陽極端子と、金で構成された第 2 の電極に接続された陰極端子の間に、電流を印加する。第 1 の電極は、減少する電圧値について、 $-1.3\text{ V}$  以下でしか電子を注入しない。一方対照装置はというと、これは、電子を注入する能力をもたず、当然ながら光を発出できない。

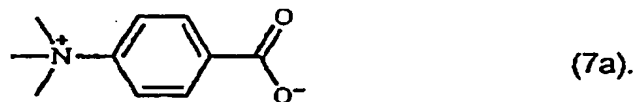
## 【 0 1 2 5 】

例 7 : (第 1 の電極が電子注入特性をもつ、本発明に従ったデバイスの第 7 の変形実施形態の製造)

a) 下式 7 a

## 【 0 1 2 6 】

## 【 化 3 8 】



## 【 0 1 2 7 】

の化合物である、4-カルボキシトリ-N-メチルアニリウムベタインの調製

この化合物の調製は、K. Willstaetten et al (Chem. Ber., 1904, 37, 415) によって記述された方法に従って実現される。その電気双極子モーメントの推定絶対値は、20 デバイである。

【 0 1 2 8 】

b) 図1に例示されているような本発明に従ったデバイスの変形形態の製造。

先に示した変形形態のデバイスに類似のデバイスの一例が実現されたが、今度は、層3を構成する双極性有機化合物は4-カルボキシトリ-N-メチルアニリウムベタインである。

双極性有機化合物が上に化学的に結合されているインジウム及び錫の酸化物で構成された、第1の電極に接続された陽極端子と、金で構成された第2の電極に接続された陰極端子の間に、電流を印加する。第1の電極は、減少する電圧値について、 $-13\text{ V}$ 以下でしか電子を注入しない。このとき、この電流通過には、この時点で増加する一方である強度をもつ光の著しい発出が伴っている。一方対照装置はというと、これは、電子を注入する能力をもたず、当然ながら光を発出できない。

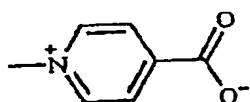
【 0 1 2 9 】

例8：（第1の電極が電子注入特性をもつ、本発明に従ったデバイスの第8の変形実施形態の製造）

a) 下式8a

【 0 1 3 0 】

【化39】



(8a).

【 0 1 3 1 】

の化合物である4-カルボキシ-1-メチルピリジニウムベタインの調製。

この化合物の調製は、Black (J. Phys. Chem., 1955, 59, 670) によって記述されている方法に従って実施される。その電気双極子モーメントの推定絶対値は15デバイである。

b) 図1に例示された通りの本発明に従ったデバイスの変形形態の製造。

【 0 1 3 2 】

先に示した変形形態のデバイスに類似のデバイスの例が実現されたが、今度は、層3を構成する双極性有機化合物は4-カルボキシ-1-メチルピリジニウム

ベタインである。

双極性有機化合物が上に化学的に結合されているインジウム及び錫の酸化物で構成された、第1の電極に接続された陽極端子と、金で構成された第2の電極に接続された陰極端子の間に、電流を印加する。第1の電極は、減少する電圧値について $-13\text{ V}$ 以下でしか電子を注入しない。このときこの電流通過には、この時点で増加する一方である強度をもつ光の著しい発出が伴っている。一方対照装置はというと、これは、電子を注入する能力をもたず、当然ながら光を発出できない。

#### 【0133】

例9：（インジウム及び錫の酸化物で構成された電極が十分な正孔も十分な電子も注入できない対照デバイスの製造。）

インジウム及び錫の混合酸化物の導電性薄層が被覆されたガラス板1を、例1のとおり洗浄する。基板を次に、真空エンクロージャに連結されたアルゴン雰囲気下に置かれたグローブボックスの中に導入する。次にこの基板を、 $8 \cdot 10^{-2}$ のアルゴン圧力、 $120\text{ V}$ の電圧ならびに $10\text{ W}$ のRF出力下で6分間、イオンボンバードメントに付す。不活性雰囲気から出すことなく、導電性基板を、水も酸素を含まないエタノールの中に浸漬させ、次に乾燥させる。基板を新たに真空エンクロージャ内に置き、このときトリスー（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウムから成る $140\text{ nm}$ の厚みの層を熱蒸発により被着させる。最後に、それ自体既知の方法に従って厚み $50\text{ nm}$ の層6の形で、アルミニウムで構成された第2の電極を被着させる。インジウム及び錫の酸化物で構成された、第1の電極に接続された陽極端子と、アルミニウムで構成された第2の電極に接続された陰極端子の間に、電流を印加する。

#### 【0134】

例10：（インジウム及び錫の酸化物で構成された電極が十分な正孔も十分な電子も注入できない対照デバイスの製造。）

先に示したものと類似した対照デバイスの一例を実現した。今度は、エレクトロルミネッセンス半導体固体物質は、トリスー（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウムに置き代わるN，N'-ジメチル-3，3'-ジカルバゾルであり、第

2 の電極はマグネシウムと銀の合金で構成されている。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明のデバイスの概略的断面図である。

【図 2】

電気双極性モーメントの表現ならびに異なるエネルギーレベルの記号による表現を伴う、正孔注入特性を材料に付与する双極性物質であるジチオシアン酸ビス(4, 4'-ジカルボキシ-2, 2'-ビピリジル)-ルテニウム(II)の結合様式の 1 表現である。

【図 3】

ジチオシアン酸ビス-(4, 4'-ジカルボキシ-2, 2'-ビピリジル)-ルテニウム(II)を 1 つの電極に結合させて、トリス-(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウムをエレクトロルミネッセンス物質として利用して得られた電流-電圧特性曲線を実線で示したグラフである。

【図 4】

ジチオシアン酸ビス-(4, 4'-ジカルボキシ-2, 2'-ビピリジル)-ルテニウム(II)を 1 つの電極に結合させて、トリス-(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウムをエレクトロルミネッセンス物質として利用して得られた発光強度-電圧特性曲線を実線で示したグラフである。

【図 5】

材料に対し正孔注入特性を付与する双極性物質である 4-ニトロ安息香酸の結合様式の表現と、それに伴うその電気双極子モーメントの表現ならびに異なるエネルギーレベルの記号による表現である。

【図 6】

4-ニトロ安息香酸を 1 つの電極に結合させて、トリス-(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウムをエレクトロルミネッセンス物質として利用して得られた電流-電圧特性曲線を実線で示したグラフである。

【図 7】

4-ニトロ安息香酸を 1 つの電極に結合させて、トリス-(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウムをエレクトロルミネッセンス物質として利用して得られた電流-電圧特性曲線を実線で示したグラフである。

ノリン) アルミニウムをエレクトロルミネッセンス物質として利用して得られた発光強度－電圧特性曲線を実線で示したグラフである。

【図 8】

N, N'－ジオクチル－3, 3'－ピカルバジル－6, 6'－ジカルボン酸を1つの電極に結合させて、N, N'－ジエチル－3, 3'－ジカルバゾルをエレクトロルミネッセンス物質として利用して得られた電流－電圧特性曲線を実線で示したグラフである。

【図 9】

N, N'－ジオクチル－3, 3'－ピカルバジル－6, 6'－ジカルボン酸を1つの電極に結合させて、N, N'－ジエチル－3, 3'－ジカルバゾルをエレクトロルミネッセンス物質として利用して得られた発光強度－電圧特性曲線を実線で示したグラフである。

【図 10】

材料に対し電子注入特性を付与する双極性物質である〔ビス(4, 4'－ジフェニル－1, 10－フェナントロレン)－(4, 4'－ジカルボキシ－2, 2'－ビピリジル)〕ルテニウム(II)の結合様式の表現と、それに伴うその電気双極子モーメントの表現ならびに異なるエネルギーレベルの記号による表現である。

【図 11】

〔ビス(4, 4'－ジフェニル－1, 10－フェナントロレン)－(4, 4'－ジカルボキシ－2, 2'－ビピリジル)〕ルテニウム(II)を1つの電極に結合させて、トリス－(8－ヒドロキシキノリン)アルミニウムをエレクトロルミネッセンス物質として利用して得られた電流－電圧特性曲線を実線で示したグラフである。

【図 12】

〔ビス(4, 4'－ジフェニル－1, 10－フェナントロレン)－(4, 4'－ジカルボキシ－2, 2'－ビピリジル)〕ルテニウム(II)を1つの電極に結合させて、トリス－(8－ヒドロキシキノリン)をエレクトロルミネッセンス物質として利用して得られた発光強度－電圧特性曲線を実線で示したグラフである。



【 図 1 】

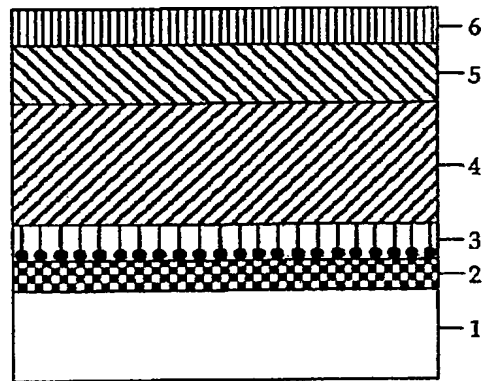


Figure 1

【 図 2 】

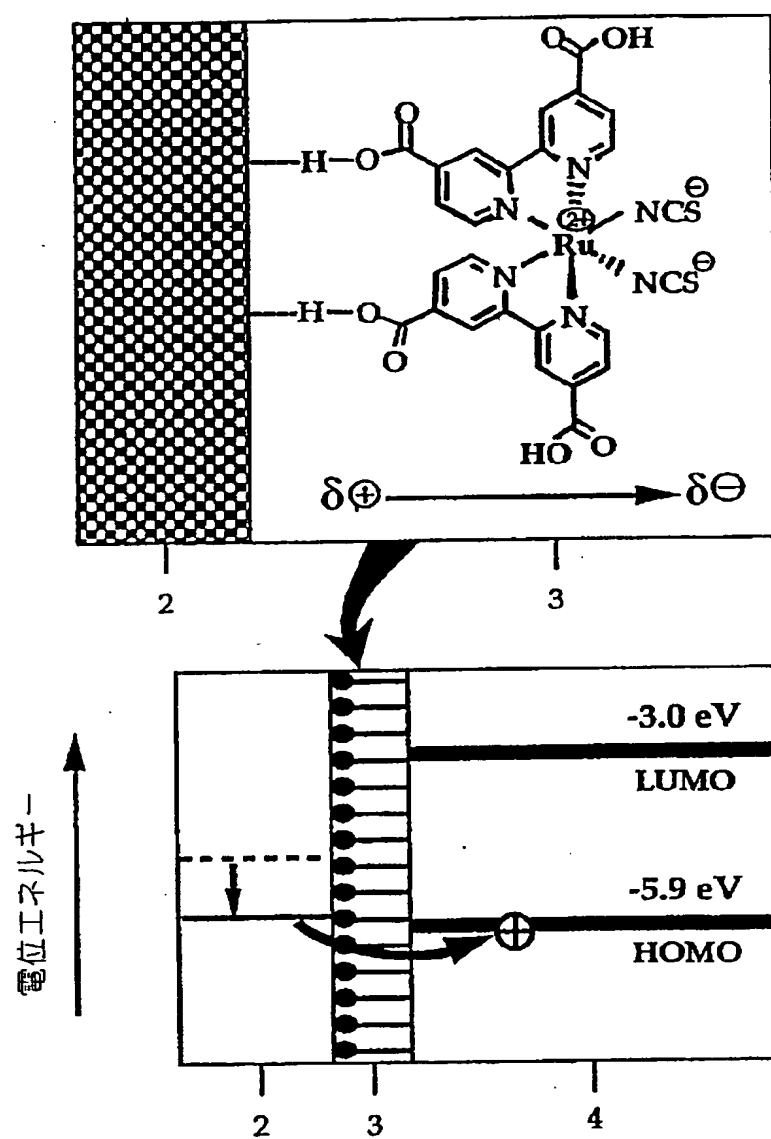


Figure 2

【 図 3 】

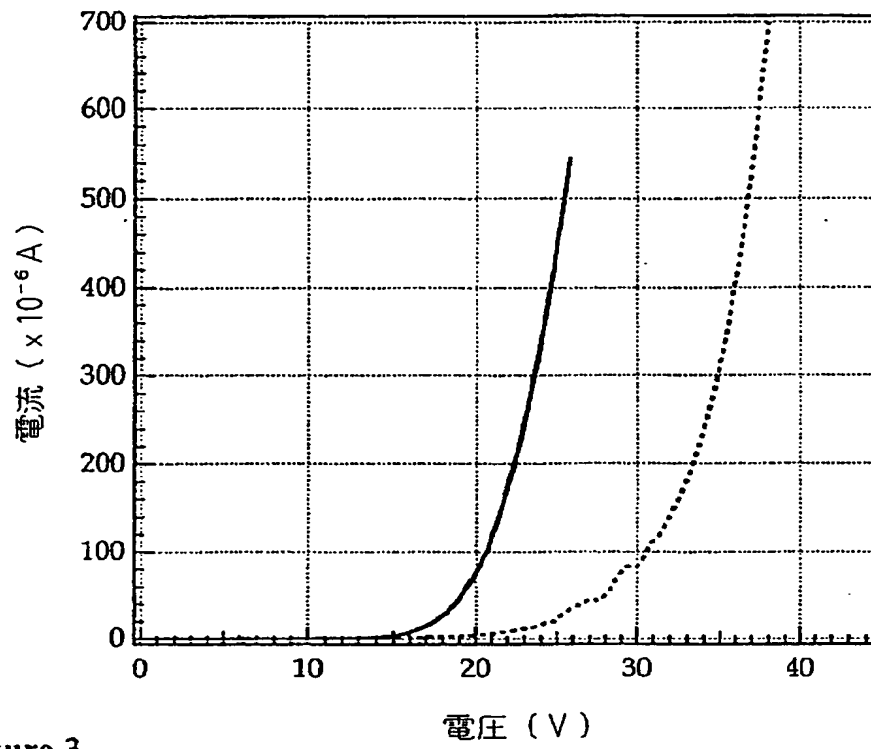


Figure 3

【 図 4 】

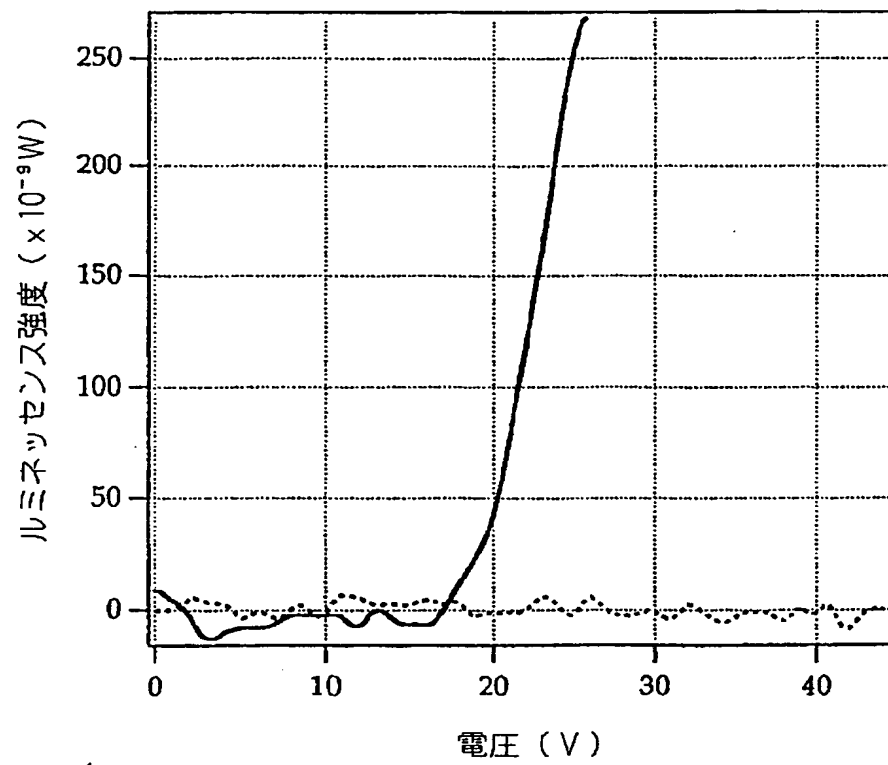


Figure 4

【 図 5 】

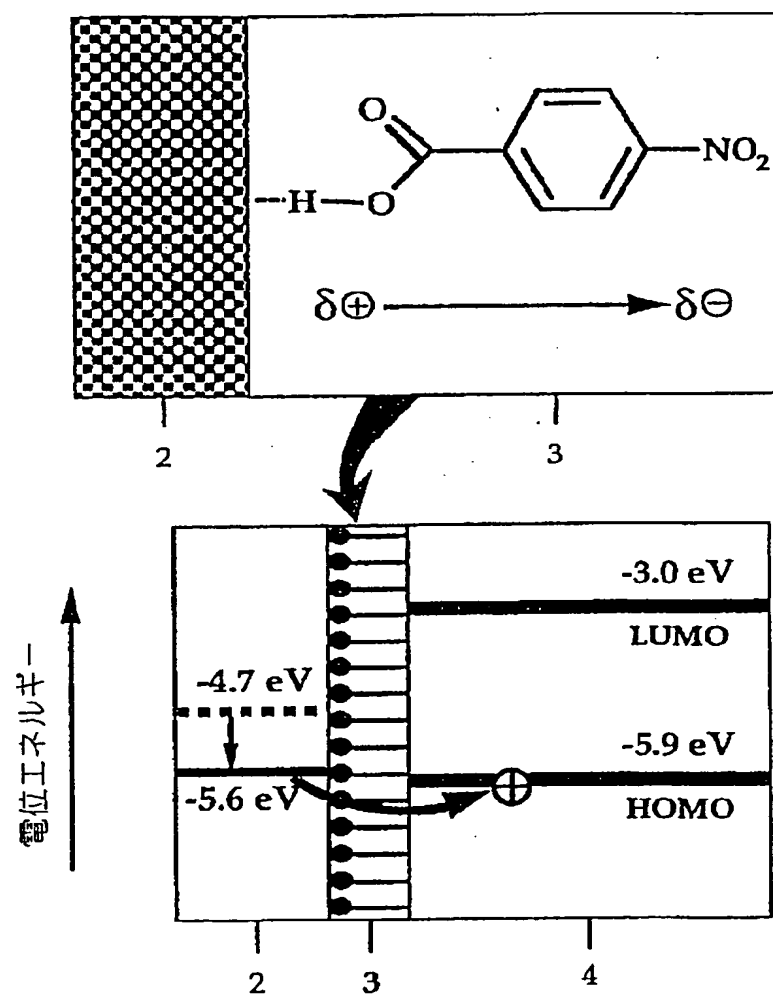


Figure 5

【 図 6 】

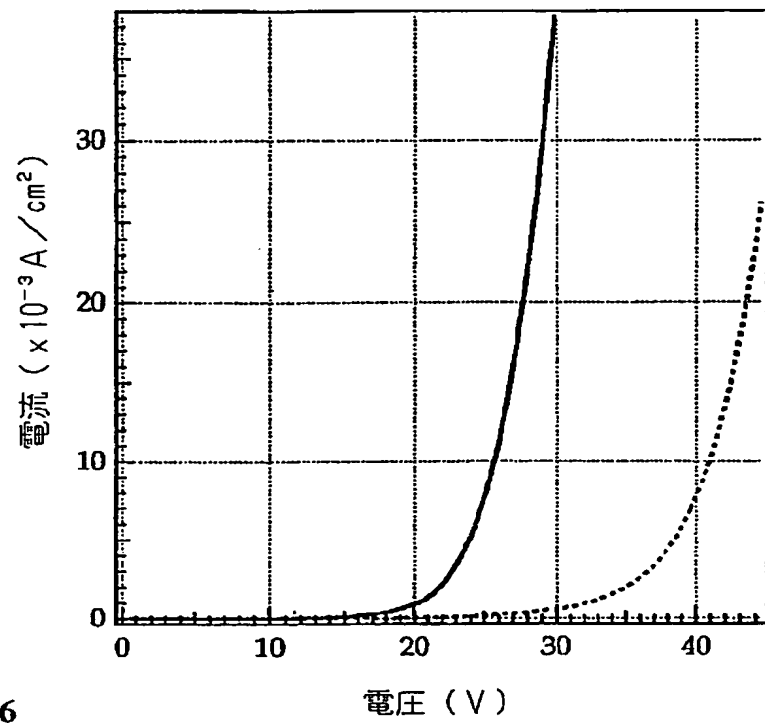


Figure 6

【 図 7 】

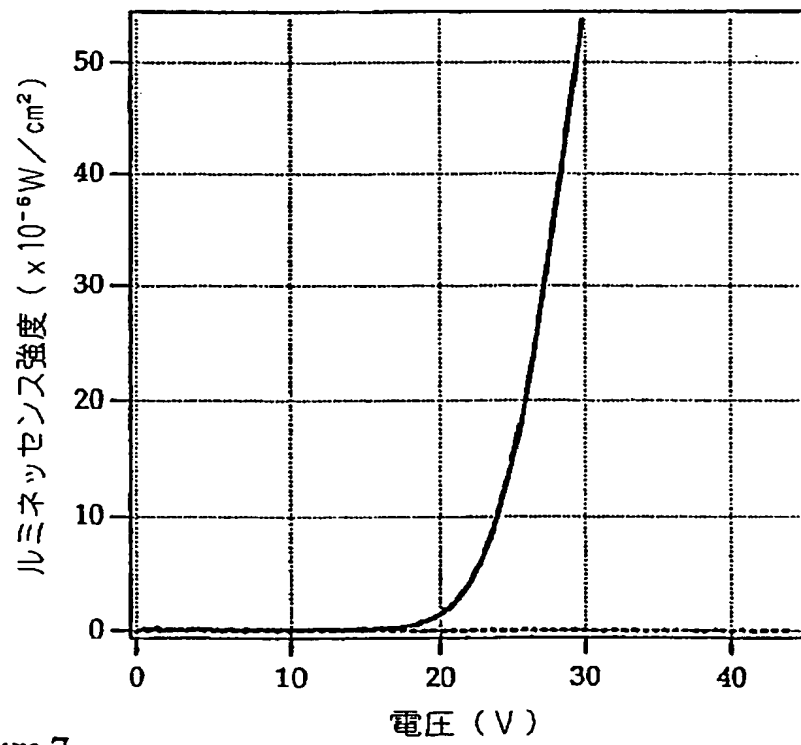


Figure 7

【 図 8 】

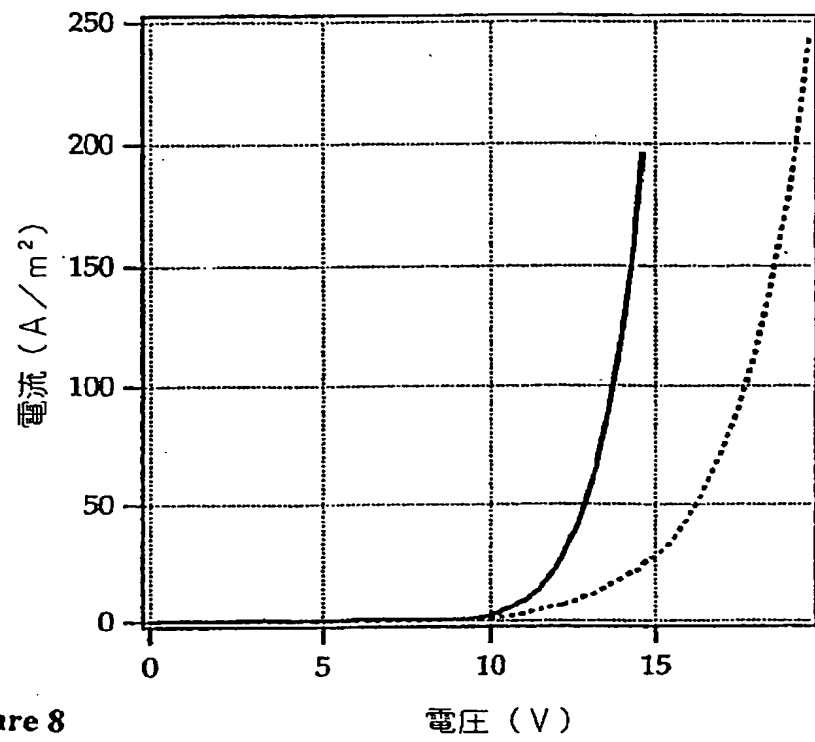


Figure 8

【 図 9 】

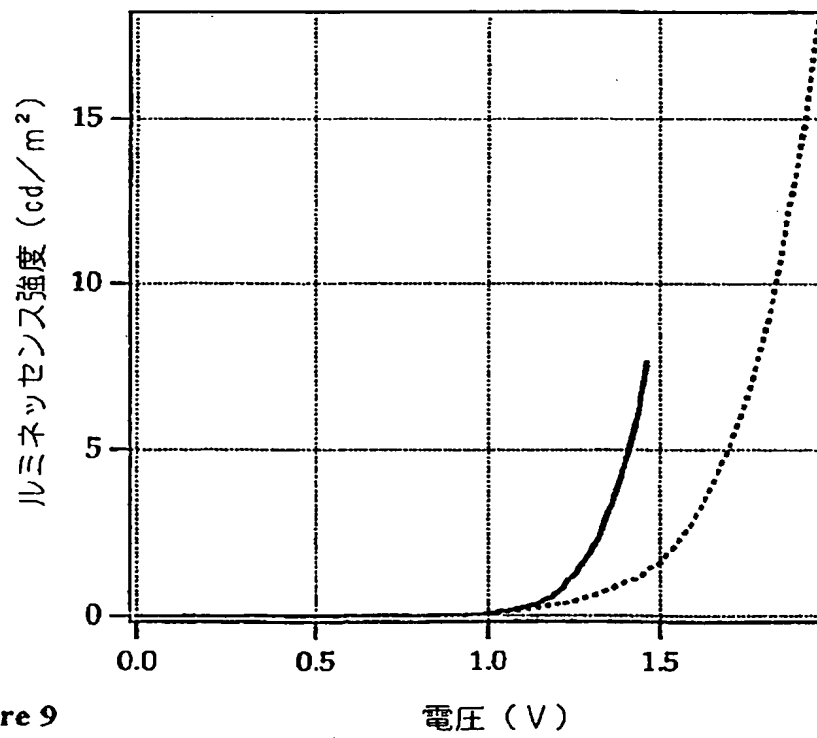


Figure 9

【図10】

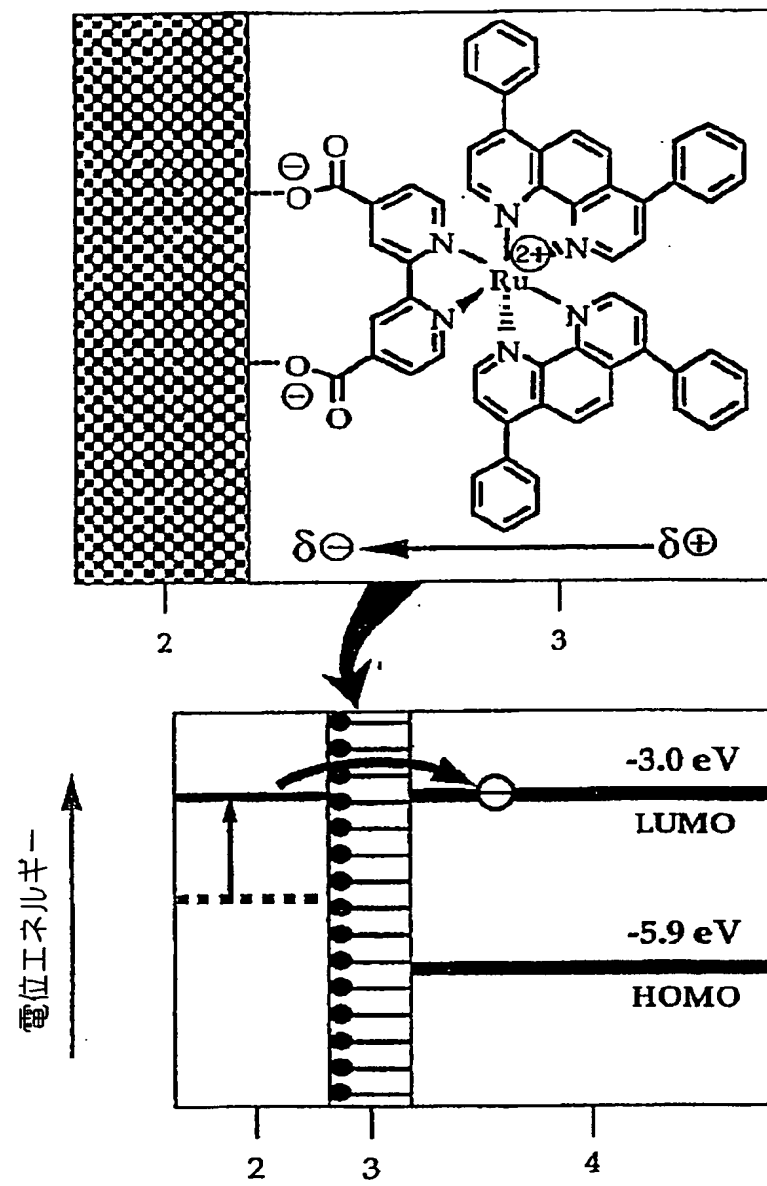


Figure 10



【図11】

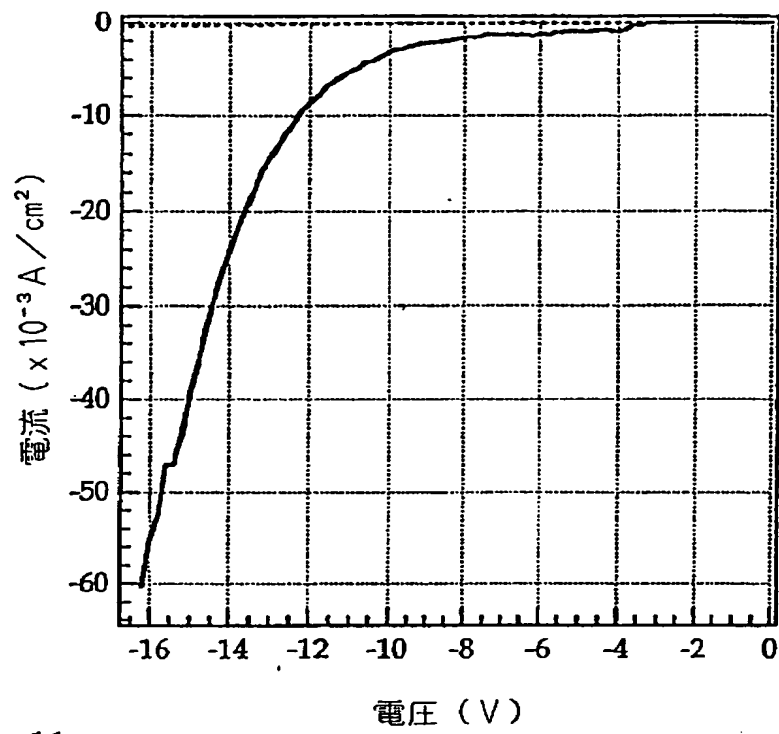


Figure 11

【図12】

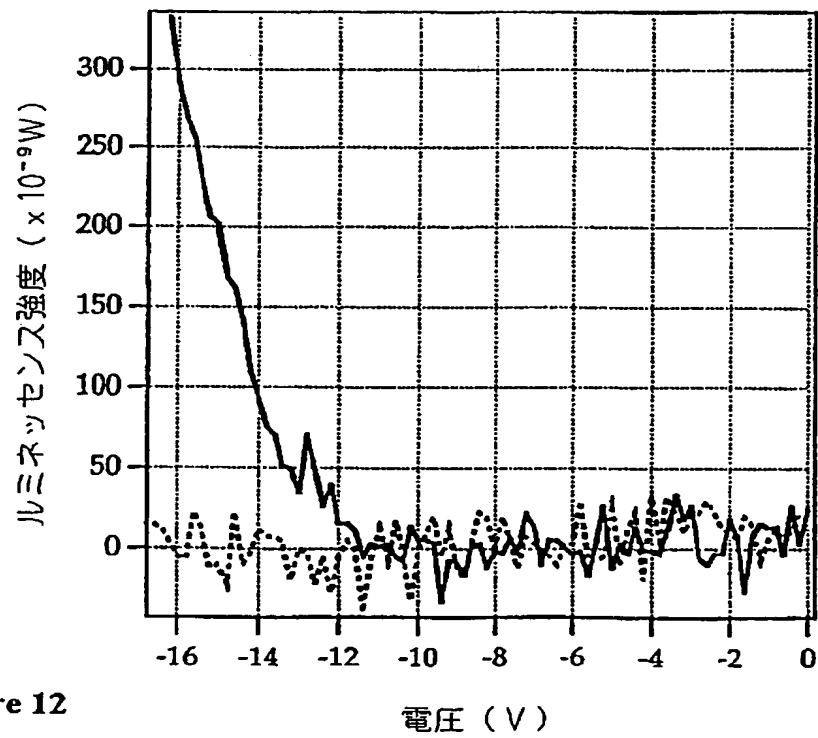


Figure 12

## 【 國際調查報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

|  |   |  |
|--|---|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER<br>IPC 6 H01L51/20 H05B33/20   |   | International Application No.<br>PCT/CH 98/00324                 |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC  |   |  |
| B. FIELDS SEARCHED<br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>IPC 6 H01L  |   |  |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  |   |  |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)   |   |  |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT   |   |  |
| Category *   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No.  |
| A  | NUESCH F ET AL: "DIRIVATIZED ELECTRODES<br>IN THE CONSTRUCTION OF ORGANIC LIGHT<br>EMITTING DIODES"<br>ADVANCED MATERIALS,<br>vol. 9, no. 3, February 1997, pages<br>222-225, XP000682002<br>cited in the application<br>see the whole document | 1  |
| A  | WANG Y Z ET AL: "ALTERNATING-CURRENT<br>LIGHT-EMITTING DEVICES BASED ON CONJUGATED<br>POLYMERS"<br>APPLIED PHYSICS LETTERS,<br>vol. 68, no. 7, 12 February 1996, pages<br>894-896, XP000559954<br>see the whole document                        | 1  |
| -/--   |   |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.  |   |  |
| * Special categories of cited documents :<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier document but published on or after the international filing date<br>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art<br>"A" document member of the same patent family |   |  |
| Date of the actual completion of the international search<br>23 October 1998   |   | Date of mailing of the international search report<br>04/11/1998 |
| Name and mailing address of the ISA<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentless 2<br>NL-2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040, Tx 31 651 apo nl,<br>Fax: (+31-70) 340-3018  |   | Authorized officer<br>De Laere, A                                |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/CH 98/00324

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |   |                       |
|--|---|-----------------------|
| Category   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
| A  | PATENT ABSTRACTS OF JAPAN<br>vol. 095, no. 002, 31 March 1995<br>& JP 06 330034 A (IDEMITSU KOSAN CO LTD),<br>29 November 1994<br>see abstract  | 1                     |
| A  | WO 94 04497 A (ECOLE POLYTECH ;GRAETZEL<br>MICHAEL (CH); NAZEERUDDIN MOHAMMAD KHAJA)<br>3 March 1994<br>see abstract  | 10                    |
| A  | ISZ S ET AL: "Supramolecular architecture<br>in Langmuir-Blodgett films-"molecular<br>thick conducting membranes"<br>INTERNATIONAL CONFERENCE ON SCIENCE AND<br>TECHNOLOGY OF SYNTHETIC METALS (ICSM '94),<br>SEOUL, SOUTH KOREA, 24-29 JULY 1994,<br>vol. 71, no. 1-3, pages 2017-2018,<br>XP002060811<br>ISSN 0379-6779, SYNTHETIC METALS, 1 APRIL<br>1995, SWITZERLAND<br>cited in the application<br>see the whole document | 11                    |
| A  | VAN ENON J ET AL: "enzyme-linked<br>immunosorbent assay for paraquat and its<br>application to exposure analysis"<br>ANALYTICAL CHEMISTRY,<br>vol. 58, July 1986, pages 1866-1873,<br>XP002060812<br>USA<br>cited in the application<br>see page 1869, column 1, line 59 - line 66  | 11                    |

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/CH 98/00324

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| WO 9404497 A                              | 03-03-1994          | AU 683222 B                | 06-11-1997          |
|   |                     | AU 4950293 A               | 15-03-1994          |
|   |                     | EP 0613466 A               | 07-09-1994          |
|   |                     | JP 7500630 T               | 19-01-1995          |
|   |                     | US 5463057 A               | 31-10-1995          |

## フロントページの続き

| (51) Int. Cl. <sup>7</sup>              | 識別記号 | F I           | テーマコード (参考) |
|---|------|---------------|-------------|
| H 0 5 B 33/22                           |      | H 0 5 B 33/22 | D           |
| // C 0 7 F 15/00                        |      | C 0 7 F 15/00 | B           |
| (72)発明者 シーアーメド, リンダ                     |      |               | A           |
| スイス国, セアッシュー1003 ローザンヌ, リュ セントラル, 31    |      |               |             |
| (72)発明者 ズッピローリ, リベロ                     |      |               |             |
| スイス国, セアッシュー1429 ギエス                    |      |               |             |
| Fターム(参考) 3K007 AB04 AB15 CA01 CA02 DA00 |      |               |             |
| DB03 EB00 FA01 FA02                     |      |               |             |
| 4C055 AA01 BA02 BA25 CA01 DA01          |      |               |             |
| DA05 DA06 DA08 DA42 DA52                |      |               |             |
| DA56 DA57 EA01                          |      |               |             |
| 4C065 AA04 AA19 BB09 CC09 DD02          |      |               |             |
| EE02 HH01 HH02 JJ05 JJ06                |      |               |             |
| KK02 LL05 LL06 PP02                     |      |               |             |
| 4H050 AA03 AB92 WB14 WB15 WB17          |      |               |             |
| WB21                                    |      |               |             |